

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Decomposição do metano sobre catalisadores
a base de níquel modificados com cobre**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fábio Martins Berndt

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Decomposição do metano sobre catalisadores a base de níquel modificados com cobre

Fábio Martins Berndt

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador:

Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Decomposição do metano sobre catalisadores a base de níquel modificados com cobre* elaborada por Fábio Martins Berndt, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Comissão Examinadora:

Prof. Dr André Rodrigues Muniz

Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

Dr. Guilherme de Souza

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelos recursos disponibilizados para a oportunidade deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr Oscar William Perez-Lopez, pela confiança e ensinamentos ao longo de todo o trabalho.

Aos funcionários Bruna, Carolina, Eduardo, Marcelo, Marcos e Tatiana, pela ajuda durante os diversos procedimentos de laboratório.

As colegas de laboratório, especialmente a Dirléia, Morgana e Camila pelo ótimo convívio no laboratório e por todas as contribuições nas atividades experimentais.

Aos meus colegas de trabalho na Fagro, especialmente ao Gustavo, Karina e Alice, pelo companheirismo e apoio em todos os momentos.

A minha namorada Cibele pela paciência, compreensão e apoio ao longo de todo o trabalho.

Aos demais amigos, colegas e familiares, que contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho investigou-se a influência do cobre em diferentes catalisadores a base de níquel na decomposição catalítica do metano. Foram avaliados desde aspectos relacionados ao tratamento térmico das amostras até o desempenho catalítico nos testes de atividade. As amostras foram preparadas a partir de dois métodos diferentes. Um grupo foi preparado pelo método de impregnação úmida utilizando sílica como suporte, enquanto o segundo foi preparado pelo método de coprecipitação contínua, utilizando nitratos de cobre, níquel e alumínio em diferentes composições molares. Os ensaios foram realizados em reator tubular de leito fixo acoplado a um forno com controle de temperatura e conectado em linha com cromatógrafo gasoso. Utilizou-se 100 mg de amostra, numa faixa de temperatura de 500 a 750°C, utilizando como alimentação uma mistura reacional de N₂:CH₄ na proporção de 9:1. A caracterização das amostras foi realizada através das análises de SBET, TGA, TPR, TPO, DRX e Espectroscopia Raman. Os resultados mostraram uma significativa influência do cobre na atividade das amostras em temperaturas superiores a 500°C. A presença de cobre influenciou a área específica e a temperatura de redução das amostras calcinadas. Pequenas quantidades de cobre contribuem ao evitar a desativação do catalisador por sinterização em temperaturas superiores a 500°C. Para os catalisadores coprecipitados, além da influência do cobre, avaliou-se também a influência do gás utilizado no tratamento térmico das amostras. Foram utilizadas amostras não calcinadas, amostras calcinadas em ar por seis horas e calcinadas em N₂ pelo mesmo período. Os resultados indicaram que a presença de cobre contribuiu para uma maior estabilidade e atividade nos ensaios realizados nas temperaturas de 600 e 650°C, principalmente para as amostras calcinadas em ar. As amostras com 11% de cobre na composição apresentaram elevada estabilidade na temperatura de 600°C, mesmo quando não calcinadas, indicando que a etapa de tratamento térmico pode ser evitada para este tipo de amostra. As análises de DRX, TPO e Espectroscopia Raman sugerem que o carbono formado, tanto para os catalisadores suportados quanto para os coprecipitados, depositou-se na forma de nanotubos de paredes múltiplas.

Palavras-chave: decomposição catalítica do metano, catalisadores de níquel, produção de hidrogênio, nanotubos de carbono

Abstract

The effect of copper in different nickel-based catalysts in the catalytic decomposition of methane was investigated. Were evaluated aspects from the heat treatment of the samples to the catalytic performance in activity tests. Samples were prepared using two different methods. One group was prepared by the wet impregnation method using silica as the support and the second group was prepared by continuous coprecipitation method using copper nitrate, nickel and aluminum in different molar compositions. Catalytic activity runs were carried out in a tubular fixed-bed reactor coupled to an oven with temperature control and connected in line with a gas chromatograph. Samples of 100 mg were used in a temperature range of 500 to 750°C applying a reaction mixture of N₂:CH₄ at a ratio 9:1 as feed supply. The characterization of the samples was performed through the analysis of SBET, TGA, TPR, TPO, XRD and Raman spectroscopy. The results showed a significant effect of copper on the activity of the samples at temperatures above 500°C. The presence of copper influenced the specific area and the reduction temperature of the calcined samples. Small amounts of copper contributed to avoid catalyst deactivation by sintering at temperatures above 500°C. For the coprecipitated catalysts in addition to the influence of copper, the effect of the gas used for the thermal treatment of samples was also evaluated. Uncalcined samples and samples calcined in air and in N₂ for six hours were used. The results indicated that the presence of copper contributed to a superior stability and activity in runs performed at temperatures of 600 to 650°C, especially for samples calcined in air. Samples with 11% of copper showed high stability at 600°C, even if not calcined, indicating that the thermal treatment step can be avoided for this type of sample. The XRD, TPO and Raman spectroscopy results suggest that the carbon deposited on the spent catalysts was in the form of multi-walled nanotubes, for both the supported and the coprecipitated catalysts.

Keywords: catalytic decomposition of methane, nickel catalysts, hydrogen production, carbon nanotubes.

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iv
Sumário	v
Lista de abreviaturas e siglas.....	vii
Lista de figuras	viii
Lista de tabelas	x
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Metano.....	4
2.2 Hidrogênio	4
2.3 Produção Industrial de Hidrogênio	7
2.3.1 Reforma a vapor	7
2.3.2 Oxidação parcial	9
2.3.3 Reforma autotérmica	9
2.3.4 Pirólise	10
2.3.5 Decomposição catalítica de metano.....	10
2.4 Catalisadores utilizados na decomposição do metano	12
2.4.1 Processo de calcinação dos catalisadores.....	15
2.4.2 Processo de ativação dos catalisadores	15
2.4.3 Processo de regeneração dos catalisadores	16
2.5 Nanotubos de carbono	18
3. Metodologia Experimental.....	21
3.1 Preparação dos Catalisadores	21

3.1.1	Preparação dos Catalisadores Suportados	21
3.1.2	Preparação dos Catalisadores co-precipitados	22
3.2	Testes catalíticos	26
3.3	Caracterização dos Catalisadores	28
3.3.1	Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TGA-DTA).....	28
3.3.2	Temperatura Programada de Redução (TPR)	29
3.3.3	Difração de Raios-X (DRX).....	29
3.3.4	Área Específica (S_{BET})	30
3.3.5	Temperatura Programada de Oxidação (TPO)	30
3.3.6	Espectroscopia Raman.....	30
4.	Resultados e Discussão.....	31
4.1	Catalisadores Suportados	31
4.1.1	Caracterização dos catalisadores suportados após o pré-tratamento	31
4.1.2	Testes de atividade com diferentes temperaturas.....	34
4.1.3	Testes de atividade com temperatura constante.....	34
4.1.4	Caracterização do carbono depositado e dos catalisadores após as reações	37
4.2	Catalisadores Coprecipitados.....	40
4.2.1	Caracterização dos catalisadores coprecipitados após o pré-tratamento.....	41
4.2.2	Testes de atividade com diferentes temperaturas.....	44
4.2.3	Testes de atividade com temperatura constante.....	47
4.2.4	Caracterização do carbono depositado e dos catalisadores após as reações	53
5.	Conclusões e Sugestões	58
6.	Referências Bibliográficas.....	60

Lista de Abreviaturas e Siglas

BET – Brunauer, Emmett, e Teller

CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor*

DRX – Difração de Raios-X

DTA – *Differential Thermal Analysis*

MEV – Microscopia Eletrônica por Varredura

MWCNT – *Multi-Wall Carbon Nanotube*

SWCNT – *Single-Wall Carbon Nanotube*

TGA – *Thermogravimetric Analysis*

TPO – *Temperature Programmed Oxidation*

TPR – *Temperature Programmed Reduction*

Listas de Figuras

Figura 2.1	Representação simplificada de uma célula a combustível.....	6
Figura 2.2	Representação de um processo de reforma a vapor	8
Figura 2.3	Nanotubos de carbono: (a) parede simples e (b) paredes múltiplas.....	18
Figura 2.4	CNTs com diferentes configurações: (a) arm-chair, (b) chiral e (c) zig-zag.....	19
Figura 3.1	Etapas envolvidas no método de impregnação.....	22
Figura 3.2	Etapas envolvidas no processo de coprecipitação.....	24
Figura 3.3	Aparatos utilizados durante o processo de coprecipitação	25
Figura 3.4	Representação da unidade utilizada nos testes catalíticos.....	27
Figura 4.1	DRX dos catalisadores calcinados em ar a 600°C.....	32
Figura 4.2	TPR dos catalisadores calcinados em ar a 600°C	33
Figura 4.3	Teste de atividade com temperaturas de reação entre 500 e 750°C.....	34
Figura 4.4	Teste de atividade com temperaturas constantes para a amostra Ni10	35
Figura 4.5	Teste de atividade com temperatura constante para as amostras com cobre (a)Cu1Ni10, (b) Cu2Ni10 e (c) Cu3Ni10.....	36
Figura 4.6	TPO dos catalisadores após teste de atividade em 550°C	38
Figura 4.7	Espectro Raman dos catalisadores após teste de atividade em 550°C.....	39
Figura 4.8	DRX dos catalisadores após teste de atividade em 550°C.....	39
Figura 4.9	TGA dos catalisadores coprecipitados: a) sob fluxo de ar; b) sob fluxo de nitrogênio	42
Figura 4.10	TPR-H2 das amostras calcinadas em ar	43
Figura 4.11	TPR-H2 das amostras calcinadas em nitrogênio	44
Figura 4.12	Teste de atividade com temperatura variável para a amostra Ni66Al33.....	45
Figura 4.13	Teste de atividade com temperatura variável para a amostra Cu5Ni61	45

Figura 4.14	Teste de atividade com temperatura variável para a amostra Cu ₁₁ Ni ₅₅	46
Figura 4.15	Teste de atividade com temperatura variável para as amostras calcinadas em ar	47
Figura 4.16	Teste de atividade para a amostra Ni ₆₆ Al ₃₃ na temperatura de 550°C	48
Figura 4.17	Teste de atividade para a amostra Ni ₆₆ Al ₃₃ na temperatura de 600°C	49
Figura 4.18	Teste de atividade para a amostra Cu ₅ Ni ₆₁ na temperatura de 600°C	50
Figura 4.19	Teste de atividade para a amostra Cu ₅ Ni ₆₁ na temperatura de 650°C	50
Figura 4.20	Teste de atividade para a amostra Cu ₁₁ Ni ₅₅ na temperatura de 600°C	52
Figura 4.21	Teste de atividade para a amostra Cu ₁₁ Ni ₅₅ na temperatura de 650°C	52
Figura 4.22	Difratograma das amostras após reação em 600°C	54
Figura 4.23	Espectro Raman das amostras após reação em 600°C	55
Figura 4.24	TPO das amostras após reação em 600°C	56

Listas de Tabelas

Tabela 3.1	Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores suportados .	21
Tabela 3.2	Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores suportados .	23
Tabela 3.3	Condições de operação do cromatógrafo Varian 3600CX	28
Tabela 4.1	Composição de níquel e cobre das amostras preparadas e área superficial	31
Tabela 4.2	Diâmetro dos cristalitos (dp) obtido pelo difratograma das amostras desativadas	40
Tabela 4.3	Diâmetro dos cristalitos obtidas pelo difratograma das amostras desativadas.....	41
Tabela 4.4	Condições de pré-tratamento e SBET das amostras co-precipitadas	41
Tabela 4.5	Diâmetro dos cristalitos (dp) obtido pelo difratograma e relação ID/IG das amostras analisadas por espectroscopia Raman.....	55

1. Introdução

Com a demanda cada vez maior por fontes energéticas menos poluentes, o hidrogênio aparece como uma promissora alternativa, pois além de possuir elevado poder energético, sua combustão não gera poluentes, apenas água. Seu uso tende a crescer em sistemas de célula a combustível, dispositivos que convertem a energia química da molécula de hidrogênio em energia elétrica.

Atualmente, os principais processos de produção de hidrogênio utilizam a reforma de hidrocarbonetos leves, com destaque para a reforma a vapor do gás natural (ARMOR, 1999). O principal constituinte do gás natural é o metano, considerado uma excelente fonte de hidrogênio, devido à sua elevada razão H/C e seu baixo custo. Entretanto, os processos de reforma produzem junto com o hidrogênio, óxidos de carbono, considerados prejudiciais para o sistema de células a combustíveis, devido ao envenenamento das membranas seletivas das mesmas (BIYIKOGLU, 2005). Para a remoção do CO e CO₂ presentes nos produtos da reforma, são necessárias etapas complexas e onerosas para o processo de produção de hidrogênio (HOLLADAY, 2009).

Nas últimas décadas, a decomposição catalítica do metano vem despertando o interesse da comunidade científica como uma promissora alternativa para a produção de hidrogênio, pois neste processo o hidrogênio é produzido puro, sem geração de CO_x, com grande potencial para o uso em células a combustíveis (MURADOV e VEZIROGLU, 2005; LI e SMITH, 2008). Além do hidrogênio produzido, a decomposição do metano produz carbono na forma sólida, que em condições especiais pode ser depositado na forma de nanotubos de carbono, materiais com excelentes propriedades mecânicas e elétricas. Estes materiais são considerados muito promissores para diversos ramos na nanotecnologia, com potencial aplicação em produtos como baterias, capacitores, transistores, cabos especiais, tintas anticorrosivas, entre outros (DE VOLDER, 2013). O interesse por esta classe de materiais vem crescendo tanto, que alguns autores sugerem a produção de hidrogênio como subproduto em reações de decomposição do metano (BENITO et al., 2009; FRUSTERI et al., 2012; INOUE et al., 2008).

Devido à sua grande disponibilidade, o metano é uma matéria-prima de custo relativamente baixo, tendo como principal fonte o gás natural. Para que haja a quebra de suas estáveis ligações C-H, são necessárias temperaturas na faixa de 1200°C. Nesse sentido, o uso de catalisadores vem ganhando destaque, pois reduz significativamente a temperatura de decomposição do metano. Os metais mais ativos para este tipo de reação são os do grupo VIII B da tabela periódica, como Ni, Co, Fe, Pd, Pt e Rh (KONIECZNY *et al.*, 2008). O Cu é outro metal que tem sido usado como promotor, visando melhorar a textura e a estabilidade de catalisadores a base de Ni e Co (PEREZ-LOPEZ e SENGER, 2004).

Em trabalhos relacionados à decomposição do metano realizados no Departamento de Engenharia Química da UFRGS (PEREIRA *et al.*, 2006; ZARDIN *et al.*, 2007), constatou-se que catalisadores do tipo óxidos mistos à base de Ni produzem nanotubos de carbono de parede múltipla, enquanto que os catalisadores à base de cobalto produzem nanotubos de parede simples. Além disso, os catalisadores à base de cobalto frequentemente requerem a interrupção da reação devido às altas taxas de reação e o consequente entupimento do leito catalítico.

Estudos indicam que a substituição parcial de Co por Cu, em catalisadores tipo óxido mistos, afeta drasticamente a temperatura de redução dos óxidos de cobalto (Co_3O_4 e CoAl_2O_4) e, conseqüentemente, afeta a ativação do catalisador (HERMES *et al.*, 2011). A diminuição na temperatura de redução dos óxidos mistos de cobalto permite que as amostras sejam ativadas com a mistura reacional na rampa de aquecimento, evitando a etapa de redução com hidrogênio (ESCOBAR, 2012).

Catalisadores a base de níquel tem sido exaustivamente estudados devido à sua alta atividade em baixas temperaturas, podendo ser preparados sobre um suporte, como sílica e zeólitas, ou coprecipitados com outros metais, como o alumínio, por exemplo (SARASWAT e PANT, 2013). A adição de cobre em catalisadores coprecipitados de Ni parece atuar na dispersão das partículas metálicas no catalisador, contribuindo na atividade e nas propriedades estruturais dos mesmos (LAZARO, 2007). Entretanto, a relação entre a atividade catalítica e as propriedades das ligas Cu-Ni não está completamente entendida (SARASWAT e PANT, 2013).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do cobre nos testes de atividade e na deposição do carbono formado, tanto para catalisadores suportados quanto para catalisadores coprecipitados contendo níquel, na decomposição catalítica do metano. Para os catalisadores coprecipitados, estudou-se também a influência do gás utilizado no tratamento térmico sobre a atividade dos catalisadores.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica a respeito da reação de decomposição catalítica do metano e dos catalisadores utilizados no processo. A metodologia experimental empregada na preparação e na caracterização dos catalisadores é apresentada no terceiro capítulo. Os principais resultados da parte experimental são apresentados na quarta seção. As conclusões e as referências bibliográficas são apresentadas nas seções 5 e 6, respectivamente.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Metano

O metano é o hidrocarboneto mais simples e abundante existente na natureza. Sua abundância relativa o torna um dos combustíveis mais utilizados no mundo. É o principal componente do gás natural e encontra-se principalmente em depósitos geológicos conhecidos como campos de gás natural. Estes depósitos estão normalmente associados à presença de petróleo e outros tipos de hidrocarbonetos (ABBAS, 2010).

Além dos depósitos associados aos combustíveis fósseis, o metano também é produzido através de diversos processos biológicos. Normalmente está presente na decomposição anaeróbica de substâncias orgânicas, de origem animal ou vegetal, devido à atividade de diversas espécies de bactérias anaeróbicas restritas ou facultativas. É considerado um dos gases causadores do efeito estufa, o qual, juntamente com o CO₂, tem provocado o aumento na temperatura média do planeta (LI et al., 2011). Por ser o principal constituinte do gás natural, possui custo relativamente baixo. Outro aspecto interessante é a sua elevada relação hidrogênio/carbono, a maior entre todos os hidrocarbonetos. Estas características tornam o metano a principal fonte para a produção industrial de hidrogênio, objetivo principal do processo catalítico estudado neste trabalho.

2.2 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais simples e abundante no Universo. Em nosso planeta, a maior parte dele se encontra combinado com outros elementos químicos, como o oxigênio (na água) e o carbono (nos hidrocarbonetos). Atualmente, sua demanda industrial dá-se principalmente para a produção de amônia, metanol e refino do petróleo. Numa menor escala, destaca-se também a produção de fármacos e hidrogenação de óleos vegetais (ASHIK et al., 2015). Entretanto, é como fonte de energia que o interesse na produção de hidrogênio vem crescendo nas últimas décadas. Dentre as principais vantagens do hidrogênio como fonte de energia, destacam-se sua elevada densidade energética (121 000 kJ/kg) e o fato de sua combustão não gerar gases causadores do efeito estufa (BONURA et

al., 2006). O único produto gerado da combustão do hidrogênio é vapor d'água. Em virtude disso, é uma das principais alternativas para a substituição dos combustíveis fósseis.

O hidrogênio, como combustível, pode ser utilizado, por exemplo, em motores à combustão ou em células a combustível. Nestas, um dos requisitos necessários, na maior parte dos tipos de células, é a ausência de óxidos de carbono na alimentação (CHEN et al., 2004). Neste sentido, o hidrogênio produzido através da decomposição catalítica do metano torna-se uma alternativa promissora para ser utilizado diretamente nas células, uma vez que não precisa de etapas posteriores de remoção de COx (TAKENAKA et al., 2003).

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico, que converte continuamente a energia química, obtida pela quebra da ligação dos átomos de hidrogênio, em energia elétrica (COOK, 2002). Estas células são constituídas por dois eletrodos, denominados de cátodo e ânodo. No ânodo ocorre a reação de oxidação do H₂, enquanto no cátodo ocorre a redução do O₂. Outro elemento importante na célula é o eletrólito, cuja função é transportar os íons produzidos no ânodo, ou no cátodo, para o eletrodo contrário. Além disso, há a necessidade de catalisadores para acelerar as reações eletroquímicas nos eletrodos (BIYIKOGLU, 2005).

De modo geral, uma única célula eletroquímica produz diferenças de potencial de até 1 V. Logo, para a obtenção de uma potência elétrica significativa, é necessária a presença de diversas células em série. O fato das células a combustível serem modulares facilita neste aspecto, garantindo a obtenção de voltagens suficiente para motores veiculares (COOK, 2002).

Uma representação simplificada de uma célula a combustível pode ser visualizada na Figura 2.1. O hidrogênio, alimentado no ânodo (eletrodo negativo), entra em contato com o catalisador e dissocia-se em um íon positivo (próton) e um elétron numa reação de oxidação. O elétron circula por um circuito externo e o próton passa através de uma membrana seletiva. No eletrodo positivo (cátodo), o oxigênio reage com os prótons e os elétrons derivados da reação de oxidação no ânodo. Nesta reação de redução, forma-se água como produto. Visto de uma forma

global, a energia é obtida pela combinação do hidrogênio com oxigênio formando somente água.

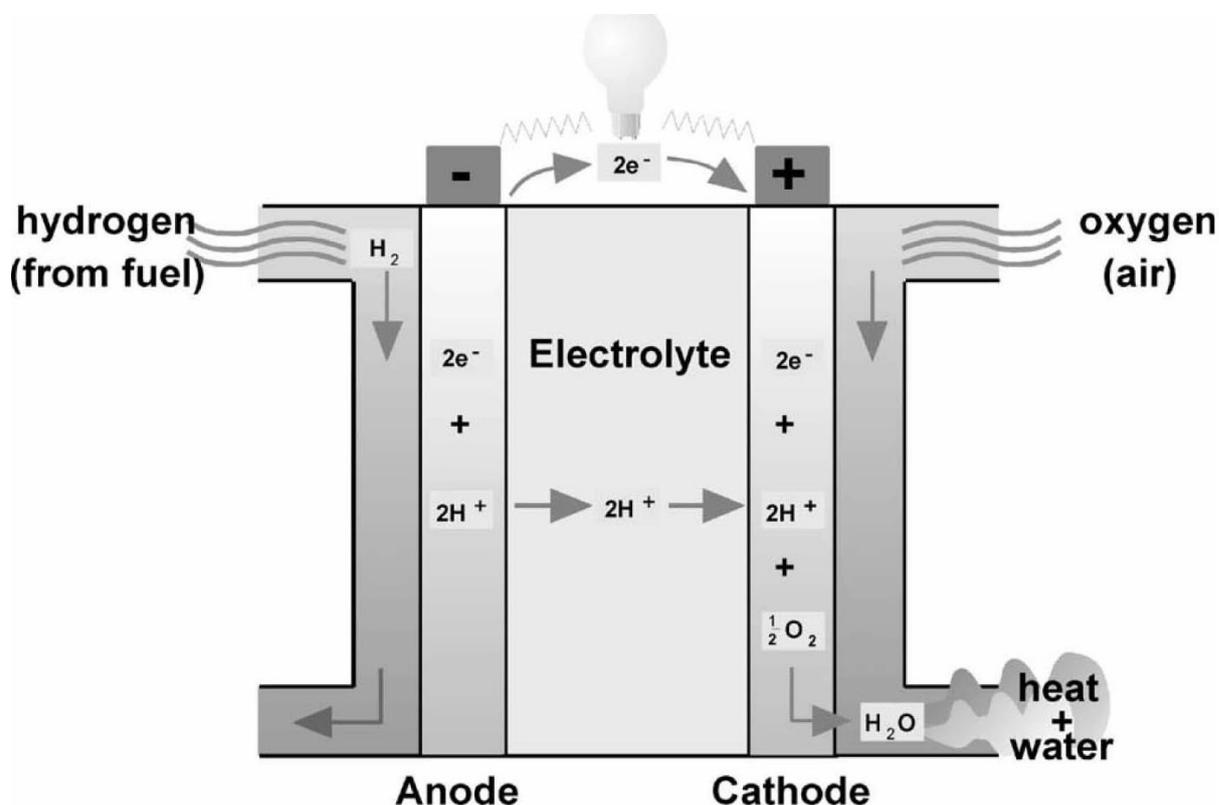


Figura 2.1: Representação simplificada de uma célula a combustível.

Uma das principais vantagens do uso de células a combustível é a elevada taxa de conversão energética, quando comparada com sistemas a combustão (KORDESCH et al., 1996). Em alguns casos obtêm-se conversões superiores a 90% da energia contida num combustível.

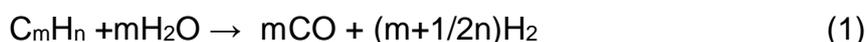
Por outro lado, existem desafios significativos à implantação deste tipo de tecnologia em grande escala. O principal deles está relacionado com o armazenamento de hidrogênio, considerado perigoso devido à alta inflamabilidade deste gás. Outro fator limitante é o elevado custo dos materiais utilizados na fabricação das células a combustível e dos tanques de armazenamento de hidrogênio (HOTZA et al., 2008).

2.3 Produção Industrial de Hidrogênio

O hidrogênio pode ser obtido industrialmente a partir de uma vasta série de processos: reforma a vapor, processos fermentativos, eletrólise e fotocatalise da água e gaseificação da biomassa, entre outros. Dentre os processos mais usados industrialmente, destacam-se três processos de reforma: reforma a vapor, reforma por oxidação parcial e reforma autotérmica. Juntos, estes processos respondem por mais de 80% da produção industrial de hidrogênio (ABBAS, 2010).

2.3.1 Reforma a vapor

O processo de reforma a vapor do gás natural é considerado, atualmente, o mais eficiente para a produção comercial de hidrogênio (HOLLADAY, 2009). É possível usar diferentes tipos de hidrocarbonetos para a reação, sendo que o gás natural é amplamente o mais utilizado. Este reage com vapor d'água, produzindo gás de síntese com uma razão molar H₂/CO aproximada de 3:1, podendo gerar CO₂. A reação geral, para quaisquer tipos de hidrocarbonetos é mostrada na Equação 1.



$$\Delta H_{288K} > 0$$

Para o caso específico do metano, a reação é mostrada na Equação 2.



$$\Delta H_{288K} = 198 \text{ kJ/mol}$$

A reação, por ser altamente endotérmica, requer temperaturas maiores que 800°C, sendo favorecida em baixas pressões devido à estequiometria da reação. Como a elevada temperatura favorece a deposição de carbono, utiliza-se excesso de vapor d'água para controlar a deposição de coque. Normalmente, utilizam-se razões molares de vapor / metano superiores a 2,5. Os catalisadores mais utilizados para este processo são aqueles a base de metais de transição, como Pd, Pt, Ru, Rh, Ni e Co. Devido ao baixo custo, o níquel tem sido mais utilizado, embora a

deposição de coque seja maior com este tipo de catalisador. Diversos promotores têm sido usados, como Ca, Mg e K (ARMOR, 1999). Utilizando o metano como fonte de hidrocarbonetos, a eficiência energética da reforma a vapor fica em torno de 85%. Uma representação do processo de reforma pode ser visualizada na Figura 2.2.

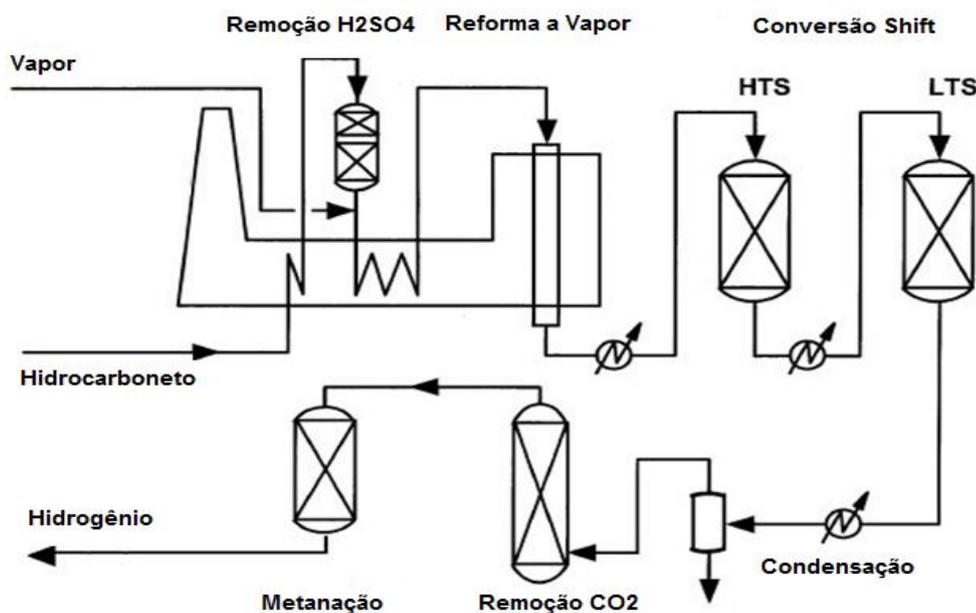


Figura 2.2: Representação de um processo de reforma a vapor para a obtenção de H₂.

Como mencionado anteriormente, a reação de reforma produz óxidos de carbono (CO e CO₂), sendo necessária a sua posterior eliminação para a obtenção de hidrogênio de alta pureza. No processo descrito na Figura 2.2, após a reação de reforma, os produtos obtidos passam por uma reação de deslocamento gás-água, pois o CO reage com água, formando CO₂ e uma quantidade adicional de hidrogênio (Equação 3).



$$\Delta H_{288\text{K}} = - 41 \text{ kJ/mol}$$

Quando há a necessidade de redução do CO a níveis muito baixos, como no uso em células a combustíveis, usa-se uma etapa adicional, chamada de metanação. É um processo baseado na reação inversa da reforma a vapor:



$$\Delta H_{288\text{K}} = -198 \text{ kJ/mol}$$

2.3.2 Oxidação parcial

Neste processo não catalítico de reforma, uma mistura de H₂ e CO é obtida a partir da combustão parcial de um hidrocarboneto (Equação 5).



$$\Delta H_{288\text{K}} < 0$$

No caso do metano, a reação fica:



$$\Delta H_{298\text{K}} = -36 \text{ kJ/mol}$$

Para este processo são necessárias grandes quantidades de oxigênio (ARMOR, 1999). A reação ocorre em altas temperaturas (1300-1500°C), para maximizar a conversão e evitar a formação de fuligem. Catalisadores podem ser utilizados para reduzir a temperatura de operação, entretanto, seu uso é dificultado pelo fato da reação ser altamente exotérmica e pelo fato da combustão parcial dos hidrocarbonetos favorecer a deposição de coque. Assim como no processo da reforma a vapor, a presença de CO, como co-produto, exige unidades adicionais para separação e purificação do hidrogênio. Quando o gás natural é utilizado como fonte de hidrocarbonetos, a eficiência térmica do processo fica entre 60 e 75% (HOLLADAY 2009).

2.3.3 Reforma autotérmica

A reforma autotérmica é um processo que combina a reforma a vapor com a oxidação parcial. No reator existe uma zona térmica em que ocorre a oxidação parcial do hidrocarboneto. O calor gerado neste processo auxilia na reforma a vapor

realizada na parte catalítica do reator, tornando o processo global energeticamente eficiente. Dentre as vantagens deste processo, destaca-se a facilidade na interrupção e recomeço da reação, além de consumir menos oxigênio do que a oxidação parcial (ARMOR, 1999). Assim como os processos anteriormente descritos, a reforma autotérmica necessita de etapas posteriores de separação dos óxidos de carbonos produzidos nas reações.

2.3.4 Pirólise

Consiste na decomposição térmica de hidrocarbonetos. Na ausência de catalisadores a decomposição dos mesmos acontece em altas temperaturas, sendo que para o metano ocorre em torno de 1200°C (ASHOK et al., 2008, MURADOV e VEZIROGLU, 2008). A principal vantagem é de não produzir gases COx. A Equação 7 representa a reação geral de pirólise para um hidrocarboneto.



$$\Delta H_{288K} > 0$$

A decomposição térmica do metano é um caso específico da pirólise, sendo este processo utilizado industrialmente desde o século 19 para a produção de negro-de-fumo, produto até hoje utilizado na indústria de borrachas e pneus (LI et al., 2011). A presença de catalisadores faz com que a reação ocorra em temperaturas mais brandas. Neste caso, o termo mais utilizado é decomposição catalítica do metano e será o tema principal deste trabalho.

2.3.5 Decomposição catalítica de metano

A decomposição catalítica do metano tem despertado o interesse da comunidade científica há várias décadas, sendo estudada por diversos autores, como MURADOV (2001), BAI et al. (2005), PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004), TAKENAKA et al. (2002), CUNHA et al. (2009), FIGUEIREDO et al. (2010), entre outros. A reação química é descrita na Equação 8.



$$\Delta H_{298\text{K}} = 75,6 \text{ kJ/mol}$$

Trata-se de uma reação moderadamente endotérmica, sendo que para cada mol de hidrogênio produzido, consome-se 37,8 kJ/mol de energia. Este valor é considerado baixo se comparado aos 69 kJ/mol de H₂ envolvidos na reação de reforma a vapor (PINILLA et al., 2008). Devido expansão gasosa na reação e pela quantidade de carbono formado, a reação deve ser conduzida, preferencialmente, em pressões moderadas, usualmente à pressão atmosférica (POIRIER et al., 1997). Devido ao fato de produzir apenas carbono sólido e hidrogênio, não há necessidade de etapas posteriores de separação dos gases (ASHOK et al., 2008). Esta vantagem possibilita a utilização direta do hidrogênio produzido em células a combustível.

O carbono formado no processo deposita-se sobre o catalisador, causando a desativação do mesmo. Normalmente este processo é indesejado, tornando necessário um processo de regeneração do catalisador para a remoção do carbono depositado. Entretanto, em condições especiais, o carbono formado pode assumir formas nanoestruturadas, conhecidas como nanotubos de carbono (PEREZ- LOPEZ e SENGER, 2004). Estes materiais têm ganhado notoriedade devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas, entre outras aplicações. Portanto, a obtenção de nanotubos de carbono por decomposição catalítica do metano pode ser uma alternativa promissora, já que pode permitir a produção de nanotubos em grande quantidade.

Para os casos em que a ênfase é a produção de hidrogênio, procede-se com a regeneração do catalisador, que pode ser feita com vapor (AIELLO et al., 2000), com CO₂ (TAKENAKA et al., 2004) ou com oxigênio (LI e SMITH, 2008).

2.4 Catalisadores utilizados na decomposição do metano

Pelo fato de apresentar uma forte ligação C-H (440 kJ/mol), a dissociação térmica do metano na ausência de catalisadores requer temperaturas elevadas. Os catalisadores para esta reação têm sido estudados desde a década de 60, sendo que os mais estudados são os metais de transição à base de Ni, Co e Fe (KONIECZNY et al., 2008). A presença destes metais costuma reduzir a temperatura de decomposição para faixas de 500 a 800°C. Elevadas conversões de metano tem sido reportadas nesta faixa de temperatura, além da formação de nanotubos de carbono (CUNHA et al., 2009).

Entre os catalisadores mais estudados, destacam-se os catalisadores suportados e coprecipitados. Os catalisadores suportados são preparados através da impregnação de nitratos metálicos num suporte adequado, como sílica e alumina, por exemplo. O material impregnado costuma receber tratamento térmico com ar ou gás inerte (AVDEEVA, 1999).

TAKENAKA et al. (2003) estudaram a influência de outros metais em catalisadores de Ni suportados em sílica (Ni/SiO₂). Os catalisadores Fe-Ni/SiO₂, Pt-Ni/SiO₂ e Rh-Ni/SiO₂, preparados por impregnação, desativaram antes e apresentaram menores conversões de metano quando comparado ao catalisador Ni/SiO₂. O Pd-Ni/SiO₂ apresentou uma desativação mais lenta, apesar de também apresentar baixas conversões. Estudo semelhante foi realizado por ZAPATA et al. (2010), que estudaram diferentes combinações de catalisadores suportados em sílica com metais combinados. Neste caso foi estudada a influência de Ca²⁺, K⁺ e Ce³⁺. O catalisador preparado com níquel e cério apresentou os melhores resultados, obtendo conversões de metano superior a 65%.

A influência do suporte empregado no preparo dos catalisadores foi estudada por TAKENAKA et al. (2004). Os autores avaliaram catalisadores à base de níquel utilizando como suporte Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂. Além da conversão de metano, foi estudada também a estabilidade dos catalisadores após a gaseificação do carbono depositado após a passagem de ar a 500°C. Vários ciclos de reação-regeneração

foram conduzidos. Os suportes à base de Al_2O_3 e TiO_2 foram mais estáveis que os suportes de SiO_2 para repetidos ciclos.

LI e SMITH (2008) estudaram a influência de uma impregnação prévia de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em catalisadores à base de níquel e cobalto suportados com alumina. Os metais Ni e Co, na forma ativa, foram adicionados sobre $\text{CeO}_2/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando soluções de nitratos. O catalisador à base de Ni apresentou uma maior conversão de metano e uma maior estabilidade que o os catalisadores à base de Co.

Similarmente aos catalisadores suportados, os catalisadores coprecipitados, têm sido estudados por diversos pesquisadores. Neste método de preparo, os catalisadores são obtidos através da mistura de uma solução de nitratos metálicos com uma solução alcalina (por exemplo, Na_2CO_3 ou NaOH). O precipitado recolhido é então submetido às etapas de cristalização, lavagem, filtração a vácuo e secagem (MACHADO, 2007).

CUNHA et al. (2008) estudaram catalisadores coprecipitados à base de Ni, Co e Fe, preparados a partir de ligas do metal com Al, seguido de lixiviação com solução de NaOH . Os autores indicaram conversões de 90%, utilizando 30% em massa de Co e Ni numa temperatura de 700°C . Além da alta conversão, estes catalisadores mostraram-se eficientes também para a formação de nanofibras de carbono e nanotubos de paredes múltiplas.

FIGUEIREDO et al. (2010) estudaram a influência do cobre como promotor na decomposição catalítica do metano. Os autores compararam catalisadores do tipo NiCuAl com CuAl e NiAl e concluíram que a combinação NiCuLa pode ser uma opção promissora, visto que conversões superiores à 75% foram obtidas na temperatura de 600°C .

PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004) estudaram catalisadores coprecipitados de Cu-Ni-Al na decomposição do metano, utilizando temperaturas de 500 a 750°C . Os resultados indicaram que a substituição parcial do Ni por Cu melhora a atividade e a estabilidade térmica dos catalisadores. O catalisador com 11% de cobre e 55% de Ni

(base molar) obteve os melhores desempenhos, mesmo após cinco ciclos de reação-regeneração com utilização de ar.

HERMES (2010) estudou a utilização de metais bivalentes (Mg, Ni, Zn e Cu) como promotores em catalisadores coprecipitados Co-Al. Diferentes proporções foram testadas, bem como o efeito da adição de outros metais bivalentes. Os melhores resultados em termos de estabilidade e atividade foram obtidos com o catalisador Co₆₆Al₃₃ (porcentagem molar). Neste estudo, a adição de promotores bivalentes não melhorou o desempenho dos catalisadores.

Os métodos de fusão, coprecipitação e impregnação foram comparados em testes utilizando metais à base de Ni-Mg e Ni-Mg-Cu por ECHEGOYEN et al. (2007). As conversões mais elevadas foram obtidas pelo método de fusão. Além disso, a presença de Cu aumentou a produção de hidrogênio.

LAUXEN et al. (2006) compararam a atividade de catalisadores coprecipitados e suportados à base de Co. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 600 e 700°C. A amostra preparada por coprecipitação apresentou maiores conversões para as duas temperaturas, e os catalisadores preparados por impregnação apresentaram baixa atividade na temperatura de 600°C.

Catalisadores preparados por impregnação e por fusão foram estudados por LAZARO et al. (2007). Utilizaram-se catalisadores de Ni/SiO₂ e Ni-Cu/SiO₂. Não houve significativa influência do método de preparação das amostras na conversão do metano. Entretanto, catalisadores obtidos por impregnação levaram a uma formação mais ordenada dos nanotubos de carbono. Testes isotérmicos foram realizados a 700°C, utilizando Cu como promotor. Apesar de não ter sido observado aumento na produção de hidrogênio, os nanotubos formados para estas amostras apresentaram um maior diâmetro quando comparados ao catalisador sem cobre.

Catalisadores a base de carbono também têm sido amplamente estudados nos últimos anos. A principal vantagem deste tipo de catalisador reside no fato destes suportarem temperaturas elevadas (MURADOV e VEZIROGLU, 2005). Além disso, possuem baixo custo, disponibilidade e durabilidade maiores, quando comparados aos catalisadores metálicos (BAI et al., 2005). MURADOV et al. (2001)

realizaram testes de atividade utilizando outros tipos de carbono elementar, como grafite, nanotubos e fulerenos, porém nenhum mostrou-se mais ativo que o carbono ativado.

2.4.1 Processo de calcinação dos catalisadores

A calcinação é usada para eliminar alguns precursores provenientes da co-precipitação. Os sólidos co-precipitados são formados por camadas de hidróxidos duplos lamelares (LDH, do inglês *lamellar double hydroxides*) ou hidrotalcitas. São argilas sintéticas aniônicas, sendo sua síntese simples e barata. Entretanto, raramente são encontradas diretamente na natureza. A sua composição química pode ser descrita em termos dos metais (M) e do ânion da intercamada (A) pela fórmula genérica: $[M^{z+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{b+}A^{n-b/n}].mH_2O$ (HERMES, 2010; SOUZA, 2010).

2.4.2 Processo de ativação dos catalisadores

O processo de ativação dos catalisadores, também conhecida como redução, consiste na passagem de um gás redutor, como hidrogênio ou monóxido de carbono, com a finalidade de reduzir os óxidos mistos contendo os metais responsáveis pelo processo catalítico da decomposição do metano. Além disso, contribui para a eliminação de umidade e compostos voláteis presentes na amostra (SOUZA, 2010).

No caso dos catalisadores a base de Ni, Co e Ru, a ativação é realizada mediante a passagem de uma corrente de hidrogênio em temperaturas entre 200 e 550°C (ECHEGOYEN et al., 2007), ou mediante uma mistura hidrogênio com nitrogênio (SARASWAT e PANT, 2013).

Estudos feitos por ESCOBAR (2012), em catalisadores a base de Co modificados com Cu, demonstram que o catalisador pode ser reduzido com a própria mistura reacional (metano). Em tais casos, a etapa de ativação do catalisador pode ser suprimida do processo, já que a redução pode ser realizada durante o aquecimento da reação de decomposição do metano.

2.4.3 Processo de regeneração dos catalisadores

Na decomposição do metano, geralmente ocorre a desativação do catalisador devido à deposição de carbono, seja na forma de nanotubos, filamentos ou carbono amorfo. Quando não há interesse em aproveitar de alguma forma o carbono depositado, este pode ser removido para que o catalisador possa ser reutilizado. Essa remoção (regeneração) geralmente é feita com O₂, CO₂ ou H₂O.

A regeneração com oxigênio é a mais simples, pois consiste na combustão do carbono depositado.



$$\Delta H_{1073\text{K}} = -394,7 \text{ kJ/mol}$$

PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004) regeneraram catalisadores de Cu-Ni-Al com ar, em um processo de reação-regeneração “in situ”. Após a quase obstrução do reator pela deposição de carbono, interrompia-se a alimentação de metano e passava-se uma corrente de ar a 700°C por 30 minutos. Os resultados mostraram que o catalisador recuperava praticamente toda a sua atividade, porém a desativação tornava-se mais rápida após as regenerações, sendo que o tempo de operação caiu para menos da metade após o quinto ciclo.

O uso de CO₂ é uma alternativa interessante para regenerar catalisadores, pois produz CO, que pode ser utilizado em outros processos, como na carbonilação do metanol e acetileno, na formação de carbonilas metálicas, entre outras sínteses orgânicas (GUIL-LÓPEZ et al., 2006).



$$\Delta H_{1073\text{K}} = -174,5 \text{ kJ/mol}$$

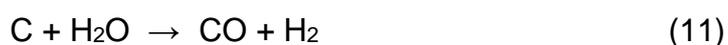
PINILLA et al. (2007) estudaram a regeneração de catalisadores à base de carbono ativado através do uso de CO₂ como agente gaseificante, variando a temperatura de regeneração de 700°C a 950°C. Após o terceiro ciclo reação-

regeneração, a atividade caiu drasticamente, sendo que a maior parte do carbono presente na última amostra havia sido formada desde o primeiro ciclo.

TAKENAKA et al. (2004) realizaram estudos usando CO₂ para regenerar catalisadores de Ni. A gaseificação feita a 650°C removeu mais de 95% do carbono depositado. Os catalisadores suportados em TiO₂ e Al₂O₃ mostraram-se bastante adequados para repetidos ciclos de regeneração com CO₂, pois não ocorreu aglomeração das partículas de Ni, que mantiveram-se num tamanho favorável para a decomposição do metano (60-100 nm). Já para o catalisador de Ni/SiO₂, repetidos ciclos causaram aglomeração das partículas de Ni para tamanhos maiores que 100 nm, causando uma perda gradual na atividade.

LI e SMITH (2008) regeneraram catalisadores de Ni e Co com CO₂ e O₂. Com ambos os gases foram obtidas altas quantidades de carbono removidas (90-95%, para 5 ciclos), porém a taxa de remoção de carbono na regeneração com O₂ é 20 vezes maior que na regeneração com CO₂. O que também torna o uso do O₂ mais vantajoso é o fato de ser uma reação exotérmica, podendo fornecer energia para a reação de decomposição do metano. Em contrapartida, o uso do CO₂ diminui a formação de óxidos do metal.

Vapor d'água também pode ser empregado para regeneração. Produz gás de síntese, ou seja, uma quantidade adicional de hidrogênio. A reação é:



$$\Delta H_{1073\text{K}} = 135,9 \text{ kJ/mol}$$

AIELLO et al. (2000) fizeram ensaios de regeneração de catalisadores Ni/SiO₂ com vapor d'água pré-aquecido a 180°C, usando nitrogênio como gás de arraste. Após a reação, o excesso de vapor foi removido da corrente dos produtos por um condensador. O catalisador pôde ser totalmente regenerado por dez vezes, sem perder atividade de forma significativa, o que se refletiu em pequenas modificações na conversão do metano de um ciclo para outro. Também não foi observada

sinterização ou modificação na estrutura das partículas de Ni entre os ciclos reação-regeneração.

2.5 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono, ou CNT (*carbon nanotubes*) são uma forma alotrópica do carbono, assim como o diamante, grafite e fulerenos. Sua descoberta foi realizada em 1991 por Sumio Iijima (LI et al., 2005).

Os CNT são estruturas tubulares ocas, formada por átomos de carbono com hibridização sp^3 , possuindo diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de microns. São divididos em duas categorias: (i) nanotubos de parede única ou SWNT (*single walled nanotubes*), constituídos de apenas uma camada cilíndrica de grafeno, e (ii) nanotubos de paredes múltiplas ou MWNT (*multi-walled nanotubes*), constituídos de vários nanotubos (RAO et al., 2001). A Figura 2.3 ilustra as duas categorias.

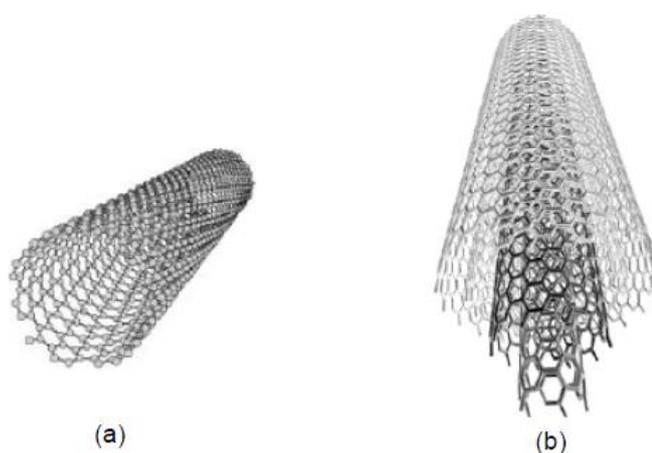


Figura 2.3: Nanotubos de carbono: (a) parede simples e (b) parede múltipla (HERMES 2010).

A potencialidade de aplicações é muito versátil, sendo que novas aplicações ainda estão sendo descobertas. VAIRAVAPANDIAN et al. (2008) indicaram que os nanotubos de carbono podem ser até 100 vezes mais fortes que as ligas de aço-

carbono disponíveis no mercado. Os CNTs têm demonstrado potencialidade para serem utilizados em produtos como baterias, capacitores, transistores, cabos especiais, tintas anticorrosivas, aditivos para polímeros, entre outros (DE VOLDER, 2013). As diferentes configurações dos átomos de carbono, ilustradas na Figura 2.4, interferem na condutividade elétrica do nanotubo formado. Estas podem ser do tipo *armchair* (metálico), *chiral* (semi-condutor) ou *zigzag* (semi-condutor). Segundo PARADISE e GOSWAMI (2006), os MWNTs são metálicos. Para este tipo de nanotubo, o uso é promissor em chips de computador ultra miniaturizados e com baixo consumo de energia (DE VOLDER, 2013; BAUGHMAN et al., 2012).

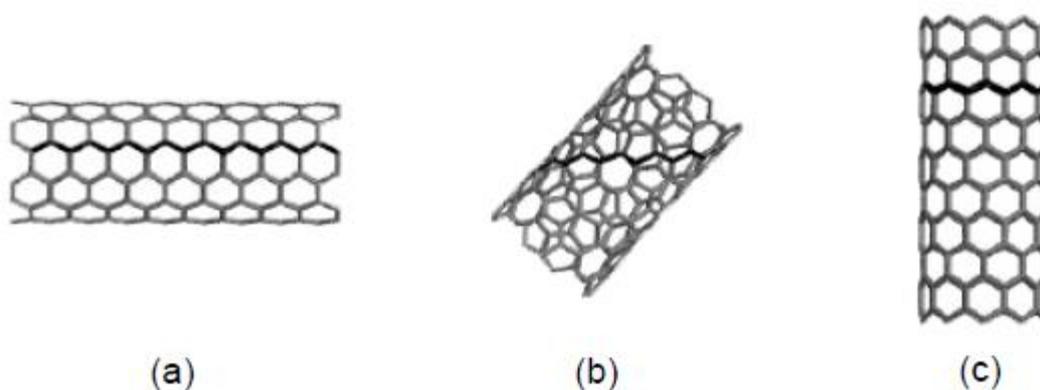


Figura 2.4: Diferentes configurações dos CNTs. (a) *armchair*, (b) *chiral* e (c) *zigzag*.

Atualmente, os nanotubos de carbono são produzidos através dos seguintes métodos: (i) descarga de arco elétrico (ADE); (ii) ablação por laser (LBE) e (iii) deposição química de vapor (CVD) (AMICO et al. 2008).

A técnica de descarga de arco elétrico ou ADE (*arc discharge*), é um processo não catalítico de produção de CNTs. Os mesmos são produzidos através de uma descarga elétrica, gerado numa câmara de aço contendo gás inerte (DUPUIS, 2005). A temperatura na câmara pode chegar a 4000°C e os nanotubos depositam-se sobre os eletrodos de grafite. Este foi o método utilizado por IJIMA (1991), na descoberta dos nanotubos de carbono.

Na técnica por ablação a laser ou LBE (*laser beam evaporation*), o grafite é vaporizado por uma irradiação laser na presença de um gás inerte. A temperatura pode chegar a 1200°C. Quando resfriado, em um tubo de quartzo, há a formação de fuligem contendo os nanotubos. Os SWNTs produzidos por este método são mais puros que os produzidos pela descarga de arco elétrico (PARADISE e GOSWAMI, 2006). Entretanto, assim como o método anteriormente descrito, junto com os nanotubos formam-se também carbono amorfo e fulerenos, exigindo etapas de purificação dos nanotubos (KITIYANAN et al., 2000).

A técnica de deposição química de vapor ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*) é o método mais empregado na obtenção dos CNTs. Consiste na dissociação de compostos orgânicos, como benzeno e acetileno, em um catalisador metálico. A formação dos nanotubos se dá pela precipitação de carbono na partícula metálica (PARADISE e GOSWAMI, 2006). Esta técnica é a que menos produz carbono amorfo, porém ainda há a necessidade de etapas de purificação para eliminar as partículas metálicas de catalisadores (SERP et al., 2003). A Decomposição Catalítica do Metano se insere nesta técnica, uma vez que, em condições adequadas, há formação de carbono em forma de nanoestruturas (HERRERA e RESASCO 2003; KITIYANAN et al., 2000; SHEN et al., 2015).

3. Metodologia Experimental

Neste capítulo será apresentada a metodologia experimental empregada, descrevendo os materiais utilizados e os detalhes dos procedimentos experimentais.

A preparação dos catalisadores e os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos (ProCat). As técnicas de caracterização dos catalisadores e do carbono depositado foram realizadas no Procat, com o apoio técnico do Laboratório de Tecnologia em Engenharia Química (LATEQ) e da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (CA/DEQUI).

3.1 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram divididos em 2 grupos, no qual o primeiro grupo foi preparado pelo método de impregnação úmida e o segundo grupo foi preparado pelo método de co-precipitação.

3.1.1 Preparação dos Catalisadores Suportados

Os catalisadores suportados foram preparados pelo método de impregnação úmida, no qual as soluções aquosas dos nitratos metálicos foram misturadas com Sílica Aerosil por 4 horas sob agitação contínua à temperatura ambiente.

Após a agitação, os catalisadores foram secos em estufa a 80°C por 24h. O material seco foi moído e peneirado para redução de tamanho, utilizando-se o material com granulometria entre 42 e 32 mesh ($0,355 \text{ mm} < d_p < 0,500 \text{ mm}$). As amostras com tamanho adequado foram então calcinadas a 600°C por duas horas sob fluxo constante de ar sintético numa vazão de 50 mL/min.

Os reagentes utilizados na preparação estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores suportados.

Reagente	Marca
Nitrato de Níquel Hexahidratado	Vetec
Nitrato de Cobre Trihidratado	Vetec
Sílica Aerosil 200	Degussa

As etapas envolvidas no processo de impregnação podem ser visualizadas na Figura 3.1.

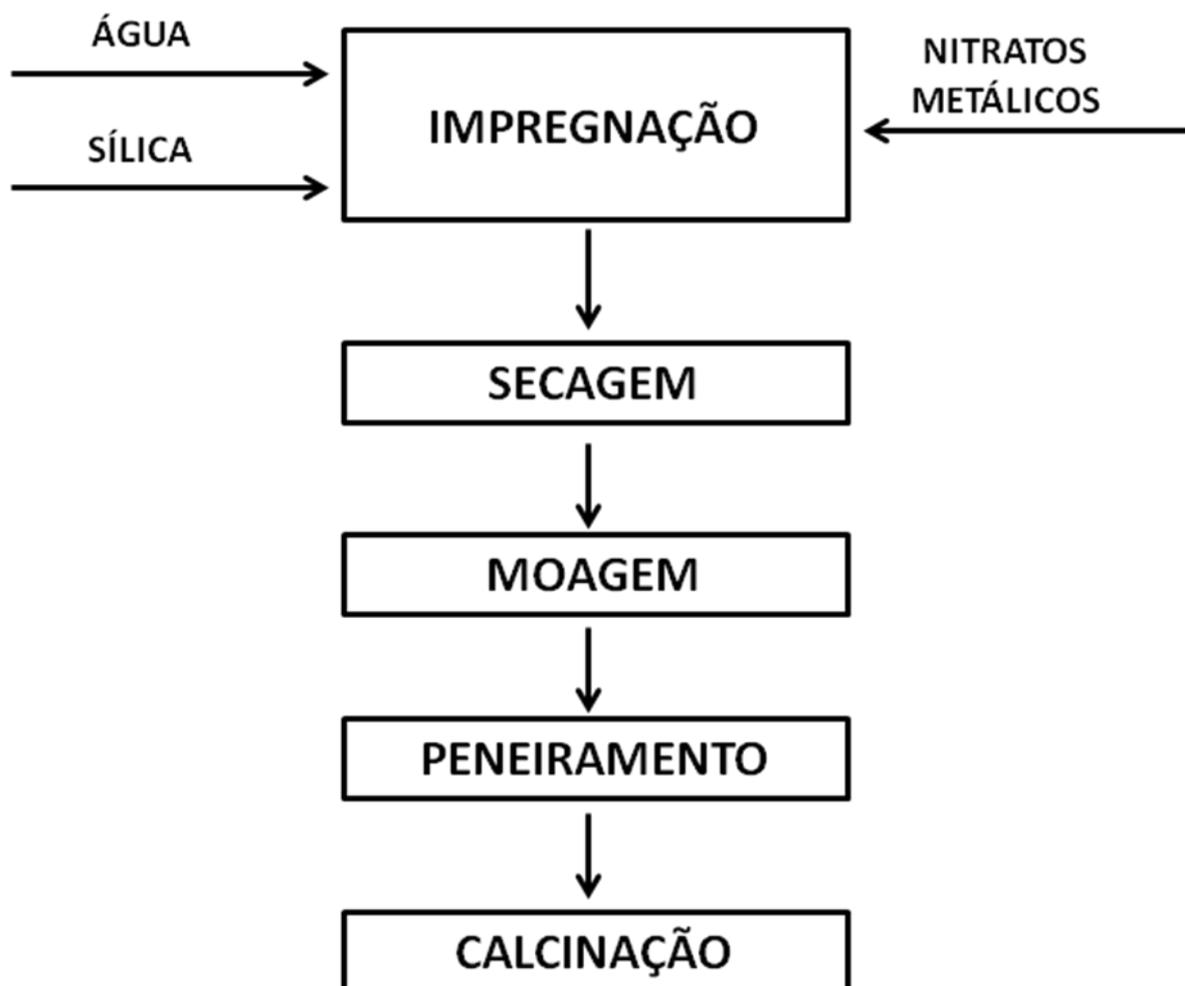


Figura 3.1: Etapas envolvidas no método de impregnação.

3.1.2 Preparação dos Catalisadores co-precipitados

Os catalisadores do segundo grupo foram preparados pelo método da co-precipitação contínua. O método consiste em misturar continuamente uma solução contendo os nitratos metálicos e a solução alcalina, com pH e temperatura constante, promovendo a co-precipitação dos metais.

O método da coprecipitação utilizado foi baseado em estudos prévios realizados no DEQUI / UFRGS que sugerem que este método, quando comparado ao de obtenção dos catalisadores suportados, apresentam maior conversão de metano e maior resistência à desativação, além de possibilitar a regeneração do catalisador, através da gaseificação do material carbonáceo depositado (FRUSTERI et al., 2012; PEREIRA et al., 2006). As etapas de preparação e a relação dos reagentes utilizados estão apresentados na Figura 3.2 e na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores coprecipitados.

Reagente	Marca
Nitrato de Níquel Hexahidratado	Vetec
Nitrato de Cobre Trihidratado	Vetec
Nitrato de Alumínio Nonahidratado	Vetec
Carbonato de Sódio	Synth

O início da preparação consiste no preparo de uma solução aquosa dos nitratos metálicos em 100 mL de água deionizada, na concentração final de 1 mol/L, respeitando a proporção molar necessária de cada metal. A solução alcalina foi preparada com carbonato de sódio em 150 mL de água deionizada, na concentração de 2 mol/L. As duas soluções foram preparadas em temperatura ambiente, com o auxílio de agitadores magnéticos.

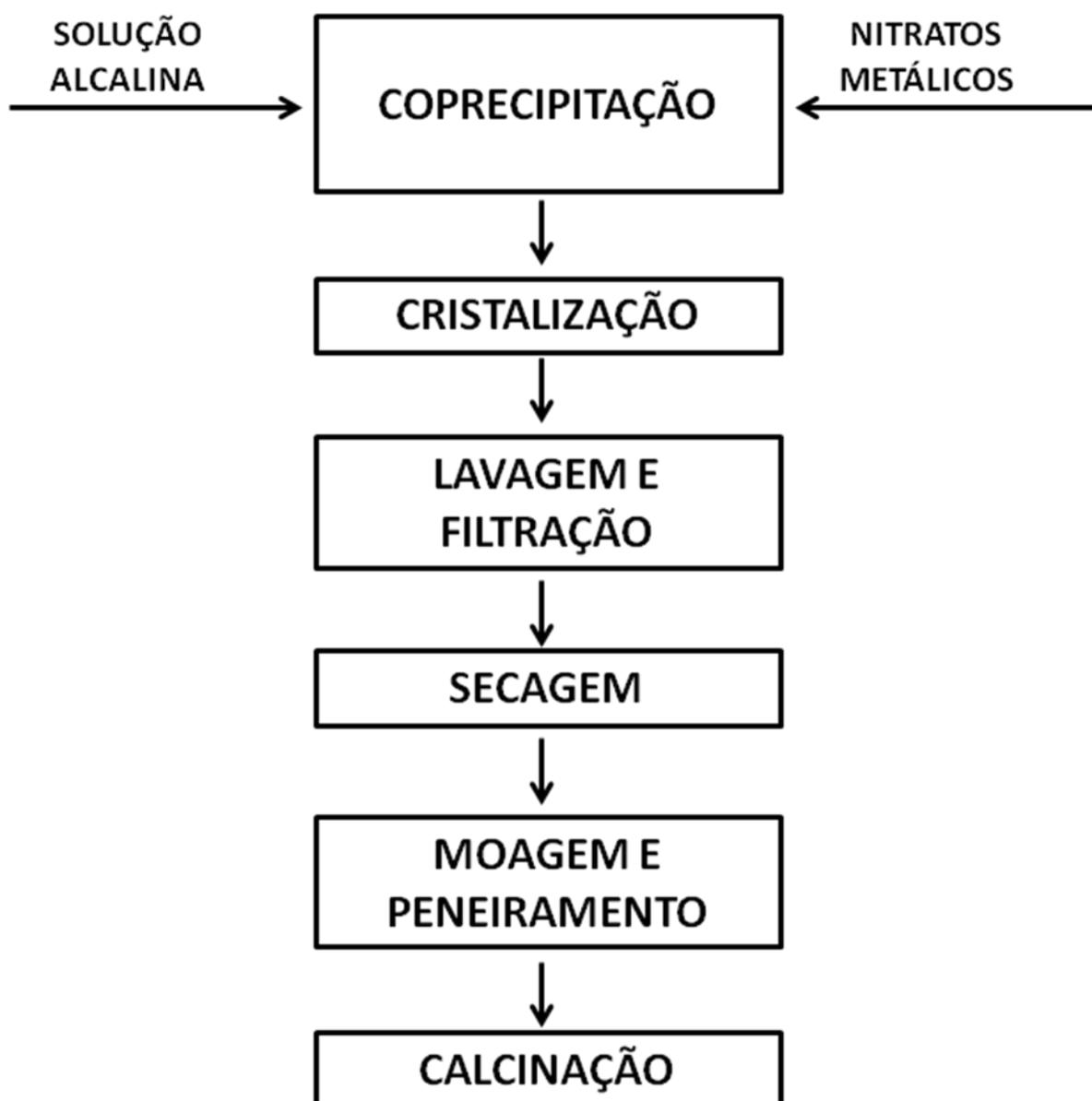


Figura 3.2: Etapas envolvidas no processo de coprecipitação.

A coprecipitação foi realizada em reator CSTR de vidro, encamisado, mantido sob agitação contínua, utilizando agitador mecânico. A temperatura foi mantida em 50°C, através de um banho termostatizado conectado ao reator encamisado. O pH da mistura reacional foi mantido em 8,0 (variação de 0,1), utilizando um pHmetro com compensador de temperatura. O eletrodo foi mantido continuamente na solução e o ajuste do pH foi realizado através do controle da vazão da solução alcalina.

Inicialmente, o reator foi carregado com água deionizada e, em seguida, inseridos os medidores de pH e temperatura. As soluções contendo a base e os

nitratos metálicos foram adicionadas continuamente ao reator, mediante a utilização de duas bombas peristálticas. A Figura 3.3 mostra os aparatos utilizados durante o processo de coprecipitação.



Figura 3.3: Aparatos utilizados durante o processo de coprecipitação (MACHADO , 2007).

Após a transferência de toda a solução de nitrato para o reator, o material precipitado foi coletado e submetido à cristalização por 1 hora também a 50°C. O material foi mantido sob agitação contínua, em agitador magnético com aquecimento. Em seguida, o material foi submetido à lavagem com filtração a vácuo, sendo utilizada água deionizada para a remoção dos íons de Na⁺ e CO₃²⁻ excedentes do processo, até que a condutividade da água residual fosse inferior a 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Utilizou-se um condutímetro para a aferição da água residual.

Após a filtração a vácuo, o material resultante foi submetido à secagem em uma estufa a 80°C por 24 horas. O material seco foi moído e peneirado para redução de tamanho, utilizando-se o material com granulometria entre 42 e 32 mesh (0,355 mm < d_p < 0,500 mm).

Para o tratamento térmico (calcinação) dos catalisadores coprecipitados, dividiu-se as amostras em três grupos. No primeiro grupo, realizou-se a calcinação em ar durante 6 horas a 600°C, utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min e fluxo contínuo de 50 mL/min de ar sintético. Para o segundo grupo utilizou-se as mesmas condições, exceto o gás utilizado que foi nitrogênio ao invés de ar sintético. O terceiro grupo não recebeu nenhum tipo de tratamento térmico. Para a calcinação das amostras, utilizou-se 0,5 gramas de cada catalisador num reator tubular de quartzo acoplado a um forno com controle de temperatura.

3.2 Testes catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator tubular de quartzo, acoplado a um forno com controle de temperatura e conectado em linha a um cromatógrafo gasoso. O reator utilizado media 37 cm de comprimento, 0,9 cm de diâmetro interno e 0,15 cm de espessura do tubo. As vazões dos gases eram estabelecidas por controladores digitais de fluxo mássico e a temperatura do sistema medida por um termopar tipo K inserido na mesma altura do leito catalítico e monitorada por um controlador digital de temperatura. A pressão do sistema era monitorada em um manômetro.

A massa de catalisador utilizada nos testes foi de 0,1 g. Utilizou-se lã de quartzo como suporte para o leito catalítico. A mistura reacional consistia de 90 mL/min de nitrogênio e 10 mL/min de metano. O sistema era aquecido a uma taxa de 10°C/min até a obtenção da temperatura estabelecida para a reação. A representação simplificada da unidade utilizada nos testes catalíticos pode ser visualizada na Figura 3.4.

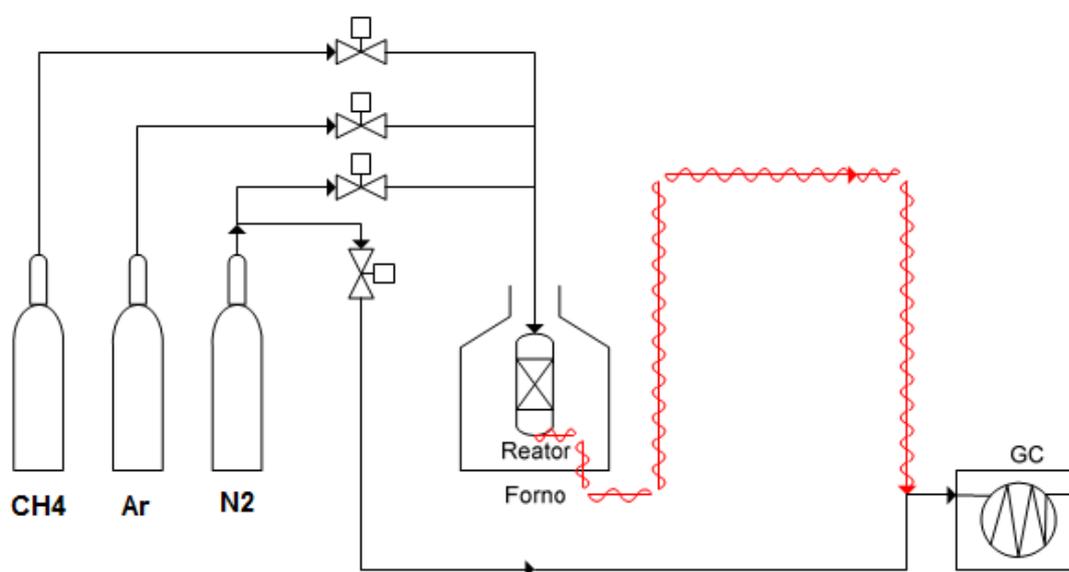


Figura 3.4: Representação da unidade utilizada nos testes catalíticos (SOUZA, 2010).

Para os ensaios catalíticos realizados a temperatura variável, trabalhava-se com uma faixa de temperatura de 500 a 750°C. Nestes ensaios, para cada temperatura estudada, realizavam-se cinco injeções no cromatógrafo, de forma que os resultados apresentados no Capítulo 4 são uma média desses valores. Nos ensaios realizados com temperatura constante, as injeções eram realizadas a cada dez minutos.

O hidrogênio formado, juntamente com o metano não reagido, eram analisados em linha em um cromatógrafo GC Varian, modelo 3600CX, com coluna empacotada, utilizando nitrogênio como gás de arraste. A detecção dos gases era realizada por um detector de condutividade térmica (TCD). Os cromatogramas obtidos eram analisados através do software Star, permitindo a identificação dos produtos com base nos tempos de retenção na coluna. A quantidade de cada produto foi relacionada de acordo com a área integrada a partir dos cromatogramas. A Tabela 3.3 apresenta as condições de operação do cromatógrafo utilizadas durante os testes catalíticos.

Tabela 3.3: Condições de operação do cromatógrafo Varian 3600CX.

Condições	Valores
Temperatura da coluna	140°C
Temperatura do detector	180°C (TCD)
Temperatura do injetor	140°C (TCD)
Volume da injeção	500 µL

3.3 Caracterização dos catalisadores

A caracterização das amostras foi realizada em dois momentos distintos. As primeiras caracterizações foram realizadas antes dos ensaios catalíticos, e posteriormente, após a reação de decomposição do metano. A caracterização dos catalisadores desativados teve como objetivo identificar o carbono produzido e as condições dos catalisadores após as reações.

Os catalisadores virgens foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), redução à temperatura programada (TPR), análise por difração de raios-X (DRX) e determinação da área específica (S_{BET}). Os catalisadores desativados foram caracterizados por oxidação à temperatura programada (TPO), difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman.

3.3.1 Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TGA-DTA)

A análise termogravimétrica (TGA) permite acompanhar a variação de massa, em função da temperatura, devido a transformações físicas ou químicas das amostras. A análise térmica diferencial (DTA) consiste no monitoramento da diferença de temperatura entre a amostra e a referência, devido a algum evento exotérmico ou endotérmico. As análises feitas foram desenvolvidas em uma termobalança modelo SDT Q600 da TA Instruments. A massa de catalisador fresco (não calcinado) usada nos testes foi de 10 mg. Realizaram-se duas análises de TGA para cada amostra não calcinada. Uma sob vazão de 100 mL/min de ar sintético e outra sob vazão de 100 mL/min de nitrogênio. Após ser estabelecida uma vazão

constante de gás de arraste, a temperatura foi elevada até 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.3.2 Redução com Temperatura Programada (TPR)

Na redução à temperatura programada, o catalisador calcinado é reduzido pela passagem de uma mistura gasosa contendo hidrogênio e nitrogênio. As análises dos catalisadores suportados foram conduzidas em termobalança modelo SDT Q600 (TA Instruments), sendo utilizada 10 mg de amostra calcinada e uma mistura reacional de 5 mL/min de hidrogênio e 95 mL/min de nitrogênio. A rampa de temperatura utilizada foi de 10°C/min até a temperatura de 900°C.

Para os catalisadores coprecipitados, a TPR foi realizada num equipamento multipropósito (SAMP3), sendo o consumo de hidrogênio mensurado através de um detector TCD. Foi utilizada uma vazão de hidrogênio e nitrogênio de 3 e 27 mL/min, respectivamente. O aquecimento ocorreu até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-x das amostras calcinadas e após os testes foram realizadas em um difratômetro BRUKER, modelo D2 Phaser, usando radiação Cu-K α , para o intervalo de 2 θ entre 10° e 70°. Os diâmetros dos cristalitos metálicos foram determinados a partir do pico referente ao Ni⁰ (1,1,1) em 2 θ = 44,5°, utilizando a equação de Scherrer (ARBELÁEZ, 2015):

$$D_{\text{XRD}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (12)$$

onde

K – constante;

λ - o comprimento de onda empregado (Cu-K α);

θ - ângulo de difração ;

β - largura do pico a meia altura.

3.3.4 Área Específica (S_{BET})

A área específica (m^2/g_{cat}) foi determinada pela equação de B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller), utilizando o método dinâmico. Nesta técnica, a fisissorção de uma camada de gás inerte é medida, permitindo que a monocamada formada seja estimada. Neste estudo, foi utilizada a fisissorção da monocamada do nitrogênio na temperatura de $-196^\circ C$ (temperatura do nitrogênio líquido).

A análise foi conduzida em um equipamento multipropósito (SAMP3), contendo um detector de condutividade térmica (TCD). Foi utilizado um reator de vidro tipo “U” contendo 100 mg da amostra a ser analisada. A mistura gasosa utilizada consistia numa mistura de 9 mL/min de nitrogênio e 21 mL/min de hélio. Como referência, utilizou-se 30 mL/min de hélio. Antes de a área específica ser mensurada, procedeu-se ao pré-tratamento das amostras mediante passagem de 30 mL/min de nitrogênio na temperatura de $250^\circ C$, para a remoção de umidade e gases adsorvidos das mesmas. Durante a análise das amostras, o reator era imerso em N_2 líquido, possibilitando, desta forma, a adsorção do nitrogênio gasoso na amostra. Este procedimento causava uma variação de sinal no detector correspondente a adsorção da monocamada de nitrogênio. Foram feitos quatro ciclos de adsorção-dessorção para cada amostra, obtendo-se uma média destes valores.

3.3.5 Temperatura Programada de Oxidação (TPO)

Assim como nas análises de TGA e TPR, os experimentos de TPO foram realizados em termobalança (SDT Q600). Neste caso, utilizou-se uma vazão de 100 mL/min de ar sintético, com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ até $800^\circ C$. Durante as análises, utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra desativada.

3.3.6 Espectroscopia Raman

Os catalisadores suportados foram caracterizados por espectroscopia Raman utilizando um espectrômetro Renishaw in Via, com laser de 785 nm. Para a análise dos catalisadores coprecipitados, utilizou-se um espectrômetro IHR550 (Horiba Scientific), utilizando grade de abertura de 1200 nm e tempo de exposição de 5 segundos.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos testes catalíticos e as análises de caracterização dos catalisadores antes e depois dos testes catalíticos, assim como a caracterização do carbono formado.

Inicialmente, serão abordados os ensaios realizados com os catalisadores suportados a base de níquel. Posteriormente, serão abordados os catalisadores preparados por coprecipitação contínua.

4.1 Catalisadores Suportados

Os resultados dos catalisadores suportados estão divididos em três partes. Na primeira parte a caracterização dos catalisadores antes da reação é analisada. Na segunda parte são apresentados os ensaios de atividade a temperatura variável e constante. Na terceira parte a caracterização do carbono formado e do catalisador desativado são estudadas.

4.1.1 Caracterização dos catalisadores suportados

Os catalisadores suportados foram caracterizados por S_{BET} , DRX e TPR.

O teor nominal de cobre e níquel das amostras preparadas por impregnação, além da área superficial obtida pelo método BET (S_{BET}), estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição de níquel e cobre das amostras preparadas e área superficial:

Amostra	Composição (wt %)		S_{BET} (m ² /g)
	Cu	Ni	
Ni10	-	10	120,6
Cu1Ni10	1	10	143,3
Cu2Ni10	2	10	129,7
Cu3Ni10	3	10	121,4

A adição de cobre nas amostras promoveu um aumento na área superficial das mesmas, sendo que o efeito mais pronunciado foi com a amostra Cu1Ni10. Na

amostra com 3%(wt) de cobre praticamente não houve alteração na área encontrada. Este efeito indica que pequenas adições de cobre podem contribuir na dispersão do níquel no suporte de sílica.

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas dos catalisadores calcinados em ar. Todas as amostras apresentaram picos com 2θ em 37.5° , 43.3° e 62.9° , os quais correspondem à fase cristalina de NiO (ICDS No: 01-1239) (AIELLO et al., 2000; ASHOK et al., 2007; COUTTENYE et al., 2005; RICHARDSON et al., 2003; VENUGOPAL et al., 2007). Devido aos baixos teores de cobre nas amostras, não foi possível observar picos referentes às fases cristalinas de óxido de cobre. No entanto, o difratograma do Cu1Ni10 apresenta picos muito menores de NiO, indicando uma melhor dispersão e menor tamanho de cristalito. O resultado alinha-se à maior dispersão e incremento na S_{BET} obtida para esta amostra.

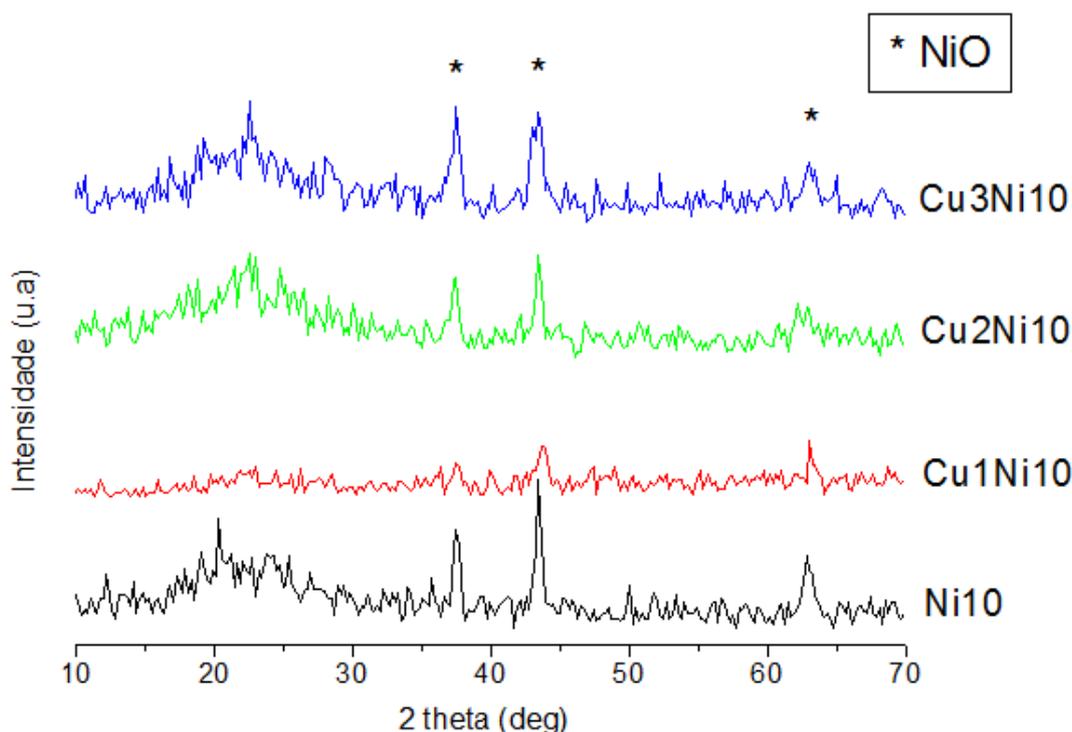


Figura 4.1: DRX dos catalisadores calcinados em ar a 600°C .

As análises de TPR estão apresentadas na Fig. 4.1. Observa-se que todas as amostras apresentaram 2 picos de redução. O principal pico de redução apresenta um máximo na faixa de temperatura de 300°C a 360°C e pode ser atribuído à

redução de partículas maiores de NiO, fracamente ligadas ao suporte de sílica. (ERMAKOVA e ERMAKOV 2002; MILE et al., 1988; VIZCAINO et al., 2007).

Para a amostra sem cobre (Ni10) o segundo pico, mais especificamente “ombro”, situa-se numa faixa de temperatura entre 400°C e 500°C e pode ser atribuído a redução de cristais menores de NiO, os quais tem uma maior interação com o suporte e, conseqüentemente, são reduzidos em temperaturas mais elevadas (ERMAKOVA e ERMAKOV 2002).

Observa-se também na Figura 4.2 um pico de consumo de hidrogênio entre 190°C e 210°C para as amostras com cobre. Este pico pode ser atribuído à redução de CuO (MILE et al., 1988; VIZCAINO et al., 2007). Através dos picos obtidos na TPR, percebe-se que a adição de cobre altera significativamente a temperatura de redução dos catalisadores estudados, similarmente ao que acontece com catalisadores à base de cobalto (ESCOBAR, 2012).

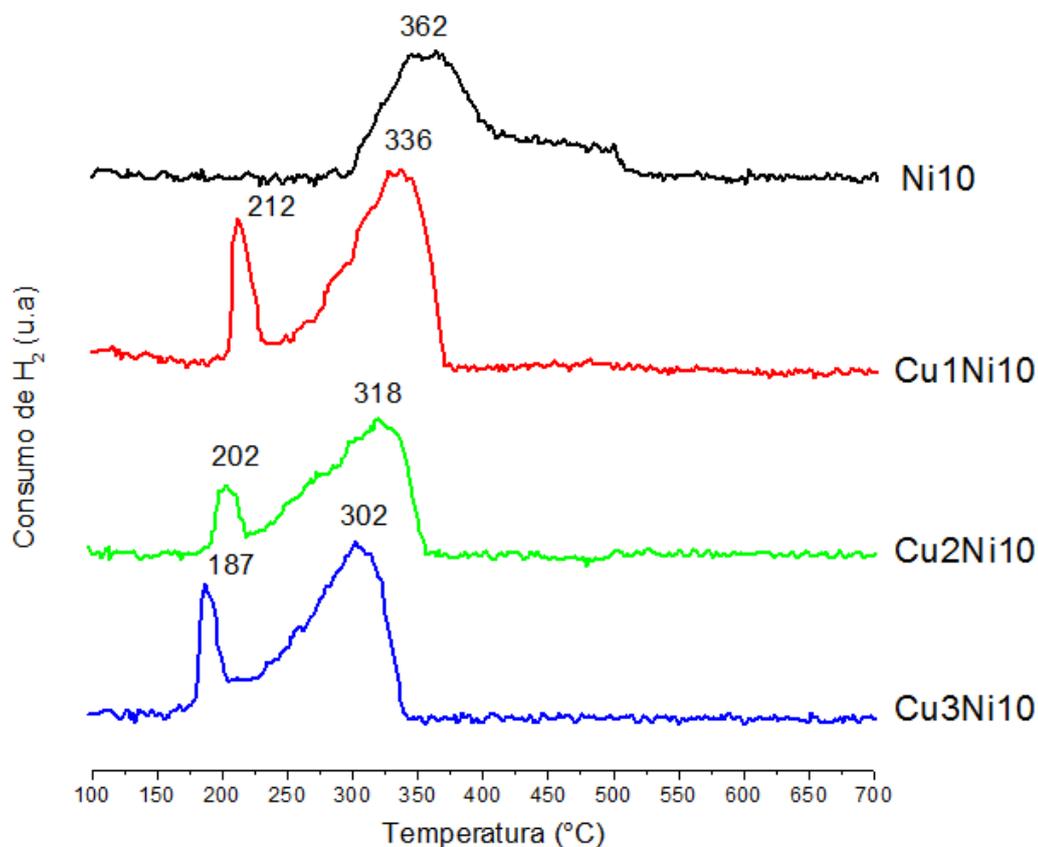


Figura 4.2: TPR dos catalisadores calcinados em ar a 600°C.

4.1.2 Testes de atividade com temperatura variável

A Figura 4.3 mostra os testes de atividade realizados entre 500 e 750°C. É possível observar, de um modo geral, que a conversão de metano cresce até a temperatura de 600°C e acima desta, a desativação do catalisador torna-se mais pronunciada. No caso da amostra Ni10, houve conversão significativa de metano apenas na temperatura de 500°C, demonstrando a baixa estabilidade térmica da amostra sem cobre (Ni10). As amostras Cu1Ni10 e Cu3Ni10 apresentaram maior estabilidade térmica, obtendo conversão de metano superior a 70% na temperatura de 650°C.

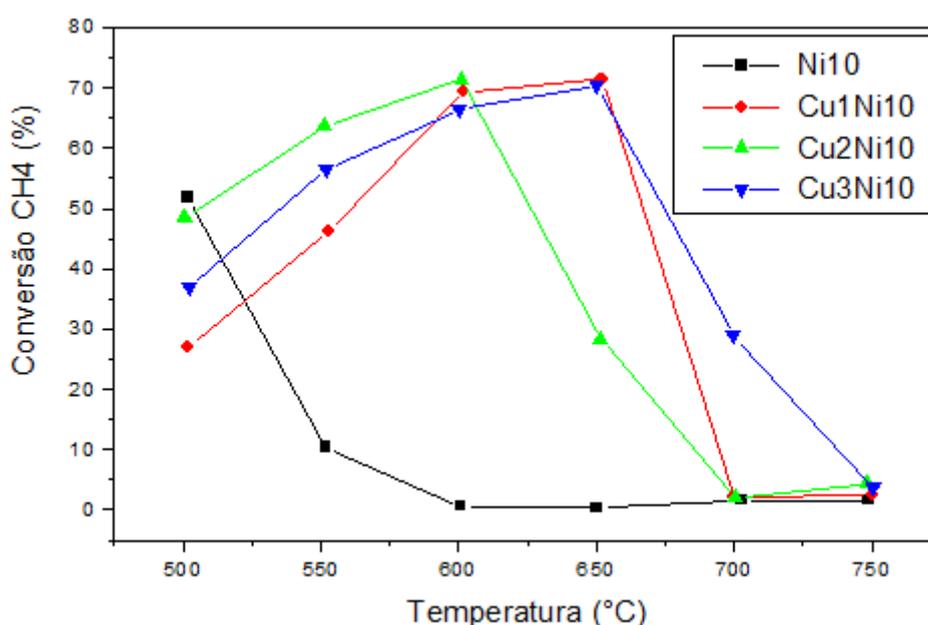


Figura 4.3: Teste de atividade com temperaturas de reação entre 500 e 750°C.

4.1.3 Testes de atividade com temperatura constante

Na Figura 4.4 é possível observar os ensaios de atividade realizados a temperatura constante para a amostra Ni10. A reação manteve-se estável apenas na temperatura de 500°C, porém com conversão de metano inferior a 30%. Na temperatura de 550°C, depois de 10 minutos a amostra já estava desativada. Estes resultados estão em concordância com o teste feito em temperatura variável, no qual

a amostra Ni10 apresentou baixa estabilidade térmica em temperaturas acima de 500°C.

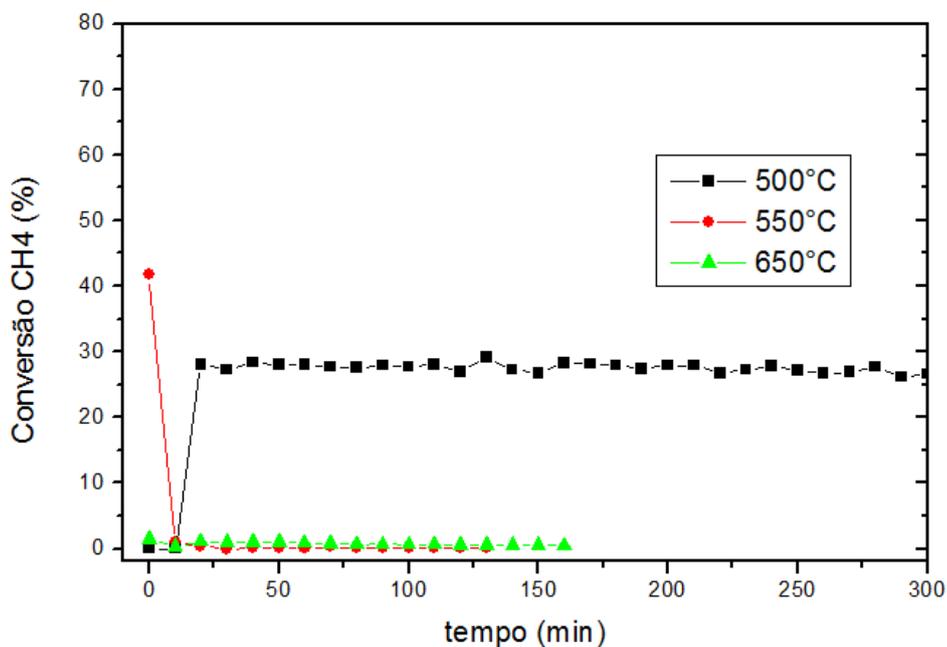


Figura 4.4: Teste de atividade com temperaturas constantes para a amostra Ni10.

Os ensaios de atividade realizados em temperatura constante com as amostras contendo cobre podem ser observados na Figura 4.5. Percebe-se que a 500°C todas as amostras apresentaram boa estabilidade térmica, porém com conversões de metano inferiores a 20%. Na temperatura de 550°C a amostra Cu1Ni10 apresentou maior estabilidade térmica, com uma pequena diminuição da atividade ao longo das 5 horas de ensaio. Para as amostras Cu2Ni10 e Cu3Ni10, nas mesmas condições, observou-se uma conversão maior no início da reação, porém com uma diminuição mais pronunciada da atividade com o decorrer do tempo. No final de 5 horas de ensaio, a conversão de metano das amostras Cu2Ni10 e Cu3Ni10 representava cerca de 50% da conversão inicial.

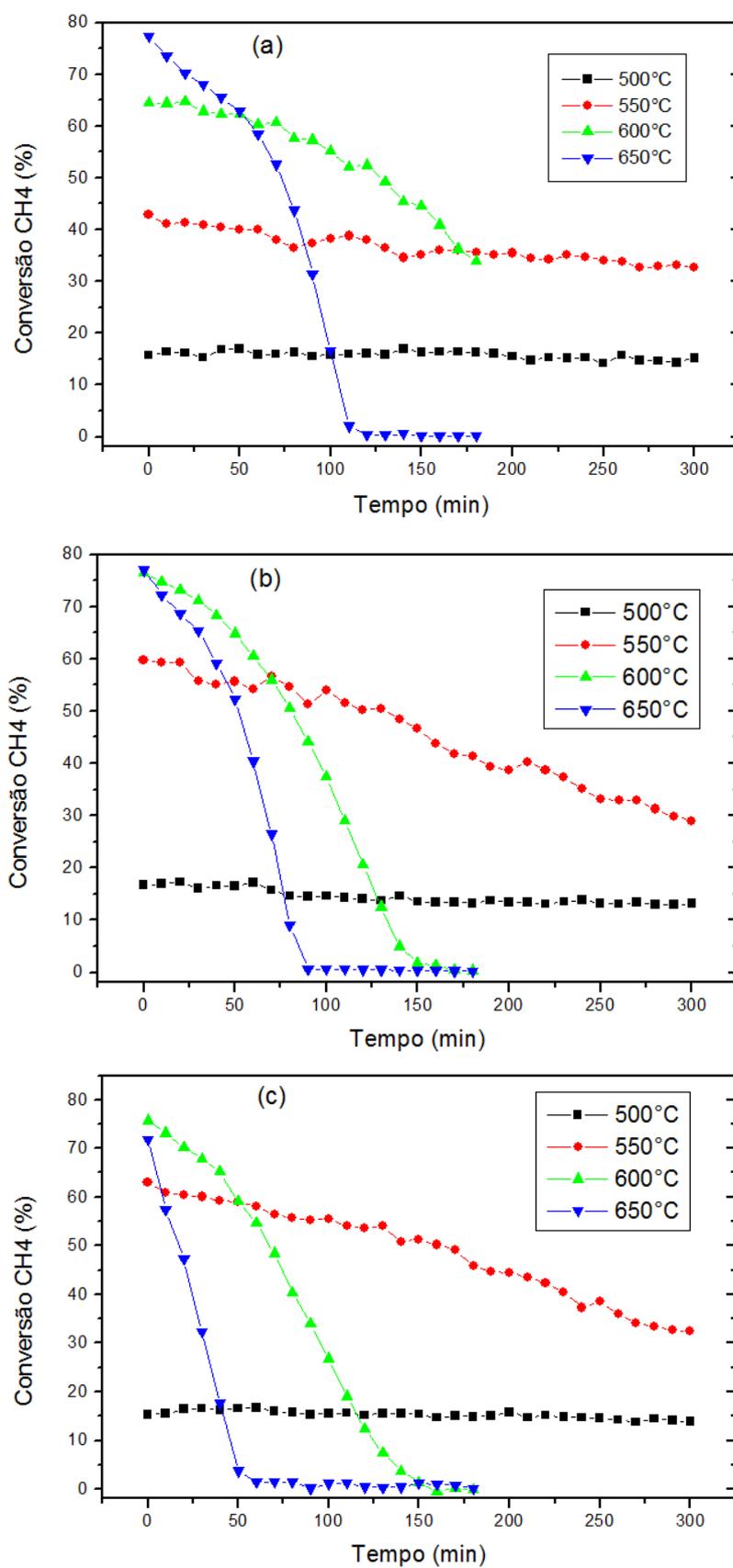


Figura 4.5: Teste de atividade com temperatura constante para as amostras com cobre
(a) Cu1Ni10, (b) Cu2Ni10 e (c) Cu3Ni10.

Nos ensaios realizados em 600°C e 650°C, percebe-se uma rápida queda da atividade catalítica em todas as amostras, possivelmente devido à sinterização dos catalisadores. A desativação térmica dos catalisadores foi mais acentuada para a amostra Cu₃Ni₁₀ e menos acentuada para a amostra Cu₁Ni₁₀, evidenciando que o aumento da concentração de cobre nas amostras não contribui para a estabilidade térmica das mesmas. Os resultados de atividade obtidos em temperatura constante estão de acordo com a área superficial mostradas na Tabela 4.1. A maior estabilidade térmica da amostra Cu₁Ni₁₀ pode ser explicada pela melhor dispersão evidenciada pelo maior valor de área superficial encontrado e pelo difratograma pobremente cristalino (Figura 4.1), resultando em cristais menores e conseqüentemente, mais resistentes à sinterização. Além disso, a melhor dispersão dos metais no suporte de sílica retarda a sinterização do metal presente no catalisador.

4.1.4 Caracterização do carbono depositado e dos catalisadores após as reações

Os resultados da caracterização por TPO estão mostrados na Fig. 4.6. Através da análise da derivada da massa, é possível verificar que as amostras apresentaram oxidação do material carbonáceo numa faixa de temperatura entre 550°C e 650°C, com um máximo entre 590°C e 624°C, indicando a presença de nanotubos de carbono de parede múltipla (LEE et al., 2002; SARASWAT e PANT, 2013; SONG et al., 2007). O pico correspondente à amostra Ni₁₀ foi menor em comparação às outras amostras devido à menor quantidade de material carbonáceo produzido na reação. Além disso, este catalisador apresentou um “ombro” mais proeminente entre 500 e 550°C que pode ser relacionado à deposição de carbono amorfo, responsável pela rápida desativação deste catalisador. Este fato está coerente com os dados de atividade mostrados na Fig.4.4, no qual a amostra Ni₁₀ desativou em poucos minutos na temperatura de 550°C.

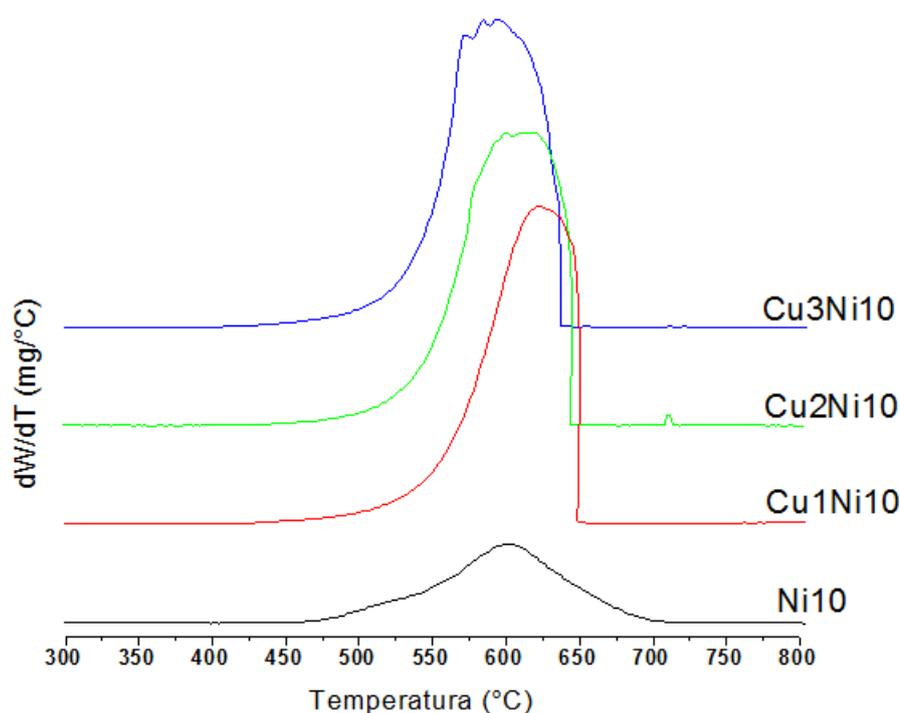


Figura 4.6: TPO dos catalisadores após teste de atividade em 550°C.

Na Fig. 4.7 é possível verificar os resultados da caracterização por Espectroscopia Raman na região espectral de 1ª ordem, compreendida na faixa de 200 a 2000 cm^{-1} . Todos os espectros apresentaram 2 bandas principais. A banda G está localizada na região de 1580 cm^{-1} e está relacionada com o estiramento de ligações sp^2 C-C em camadas de materiais gráfiticos. A banda D está localizada na região de 1350 cm^{-1} e está relacionada com os modos de respiração dos átomos sp^3 em estruturas gráfiticas, indicando a presença de defeitos nos nanotubos de carbono (YAN e LIU, 2013; TANG et al., 2005). Através da comparação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) é possível estimar o tipo de material carbonáceo formado no decorrer da reação. Para as amostras em questão, as razões I_D/I_G ficaram próximas de 1, indicando a presença de nanotubos de parede múltipla. A amostra Ni10 apresentou uma razão I_D/I_G de 0,93, indicando uma presença menor de defeitos quando comparada com as amostras contendo cobre. Estes resultados complementam as informações apresentadas nas TPOs da Fig.4.6.

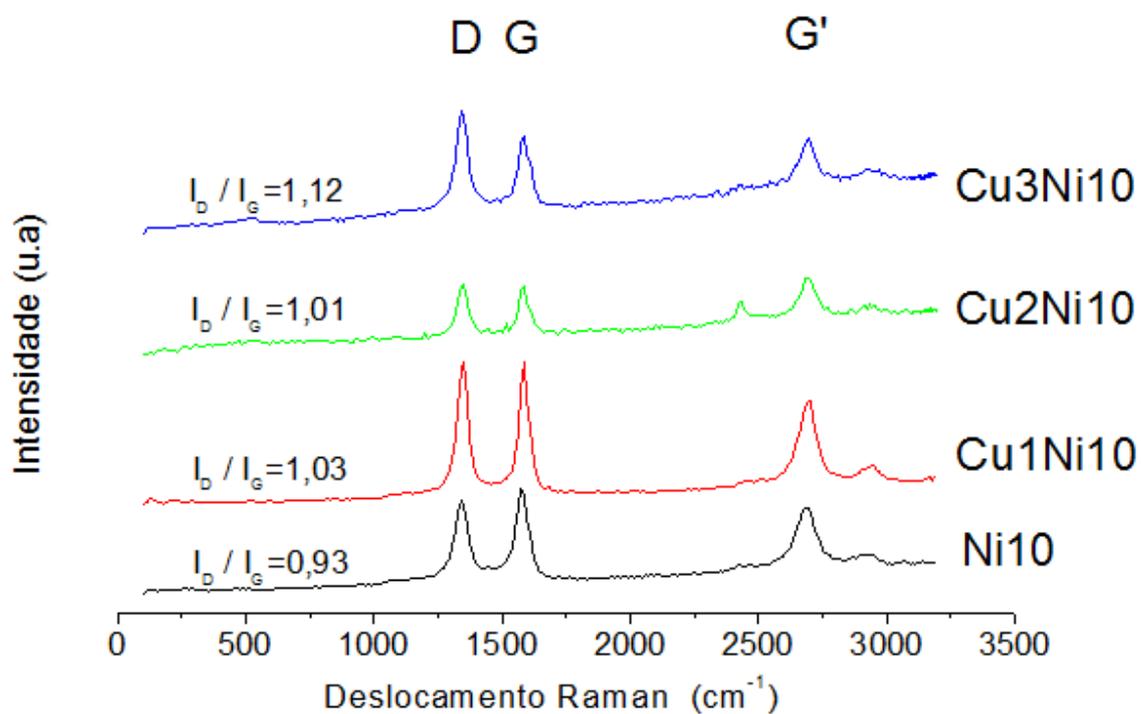


Figura 4.7: Espectro Raman dos catalisadores após teste de atividade em 550°C.

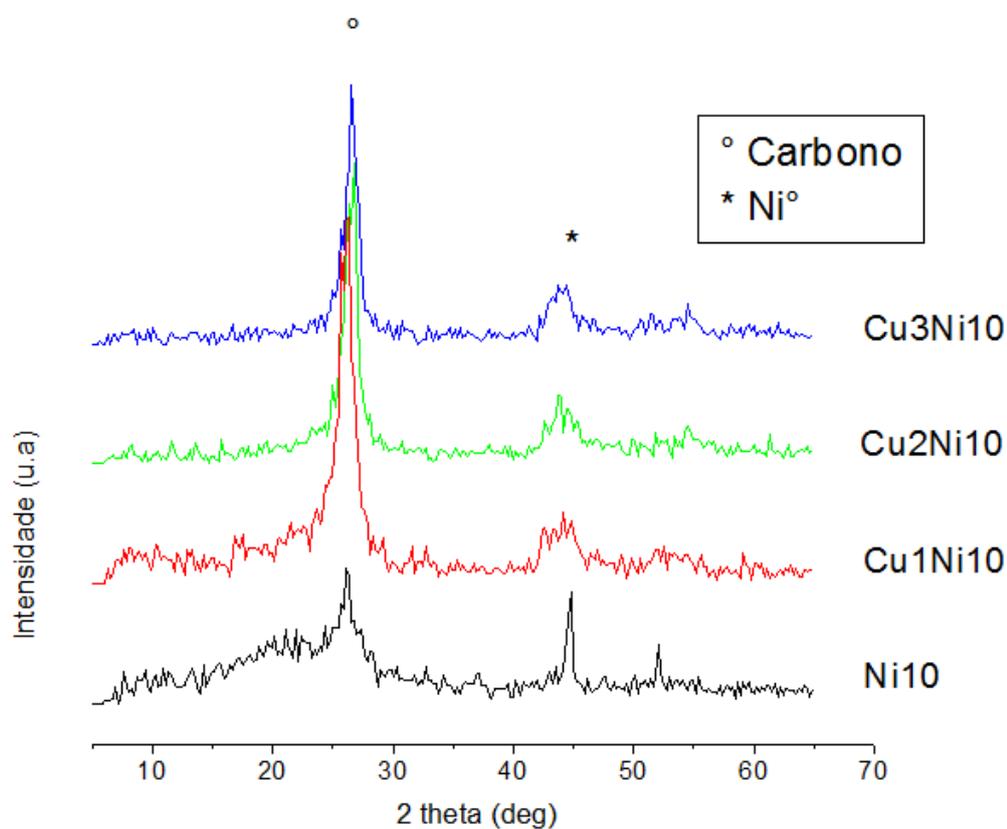


Figura 4.8: DRX dos catalisadores após teste de atividade em 550°C.

Os difratogramas das amostras desativadas estão apresentados na Fig. 4.8. Todas as amostras apresentaram um pico intenso na região de $2\theta = 26^\circ$, o qual é atribuído à presença de carbono grafítico na amostra. Assim como na análise de TPO mostrada na Fig. 4.6, a menor intensidade no pico da amostra Ni10 está relacionada com a menor quantidade de carbono depositado durante a reação. Além deste pico, as amostras também apresentaram picos significativos em $2\theta = 44,8^\circ$ e $51,9^\circ$, os quais são atribuídos ao níquel na forma reduzida (SARASWAT e PANT, 2013). A presença de níquel metálico nos catalisadores desativados evidenciam a redução do NiO durante a decomposição do metano. Na Tabela 4.2, é possível analisar o diâmetro das partículas através da largura dos picos obtidos nos difratogramas. Percebe-se que na amostra Ni10 há uma presença de cristais maiores de níquel. Este fato possivelmente está relacionado com a desativação do catalisador por sinterização do metal presente, o que explica a rápida desativação da amostra sem cobre apresentada na Figura 4.4.

Tabela 4.2: Diâmetro dos cristalitos (dp) obtido a partir do difratograma das amostras desativadas.

Amostra	dp (nm)
Ni10	32,7
Cu1Ni10	8,3
Cu2Ni10	12,2
Cu3Ni10	10,7

4.2. Catalisadores Coprecipitados

Similarmente ao estudo dos catalisadores suportados, os resultados dos catalisadores coprecipitados estão divididos em três partes. Na primeira parte a caracterização dos catalisadores antes da reação é analisada. Na segunda parte são apresentados os ensaios de atividade a temperatura variável e constante. Na terceira parte, a caracterização do carbono formado e do catalisador desativado é apresentada.

4.2.1 Caracterização dos catalisadores coprecipitados com diferentes pré-tratamentos

Os catalisadores coprecipitados foram preparados utilizando três composições diferentes. A proporção de metais divalentes (Cu e Ni) em relação ao metal trivalente (Al) foi mantida no valor de 2 para todas as amostras.

A Tabela 4.3 mostra a composição molar dos catalisadores coprecipitados utilizados neste estudo.

Tabela 4.3: Teor nominal dos catalisadores coprecipitados.

Amostra	Composição (% molar)		
	Cu	Ni	Al
Ni66Al33	-	66,7	33,3
Cu5Ni61	5,5	61,2	33,3
Cu11Ni55	11,1	55,6	33,3

Para investigar os efeitos da calcinação na atividade dos catalisadores, cada amostra foi dividida em três partes, recebendo cada uma um pré-tratamento diferente.

A denominação utilizada para cada amostra, assim como as condições de pré-tratamento e a área BET podem ser visualizadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Condições de pré-tratamento e SBET das amostras coprecipitadas.

Amostra	Condições de calcinação	S _{BET} (m ² /g)
Ni66Al33 CalcAr	6h Ar a 600°C	172,0
Ni66Al33 CalcN2	6h N ₂ a 600°C	160,3
Ni66Al33 ncalc	não calcinado	113,2
Cu5Ni61 CalcAr	6h Ar a 600°C	159,0
Cu5Ni61 CalcN2	6h N ₂ a 600°C	148,8
Cu5Ni61 ncalc	não calcinado	120,9
Cu11Ni55 CalcAr	6h Ar a 600°C	172,0
Cu11Ni55 CalcN2	6h N ₂ a 600°C	155,8
Cu11Ni55 ncalc	não calcinado	124,6

Observa-se na Tabela 4.4 que a calcinação das amostras promoveu um aumento na área superficial das amostras. As amostras calcinadas em ar apresentaram os maiores valores de área superficial. A presença de cobre nas amostras calcinadas não contribuiu para o aumento da área superficial, embora nas amostras não calcinadas o efeito seja significativo. A amostra Cu11Ni55 ncalc apresentou a maior área superficial entre as amostras não calcinadas.

As derivadas da perda de massa nas análises termogravimétricas (dW/dT) podem ser visualizadas na Figura 4.9.

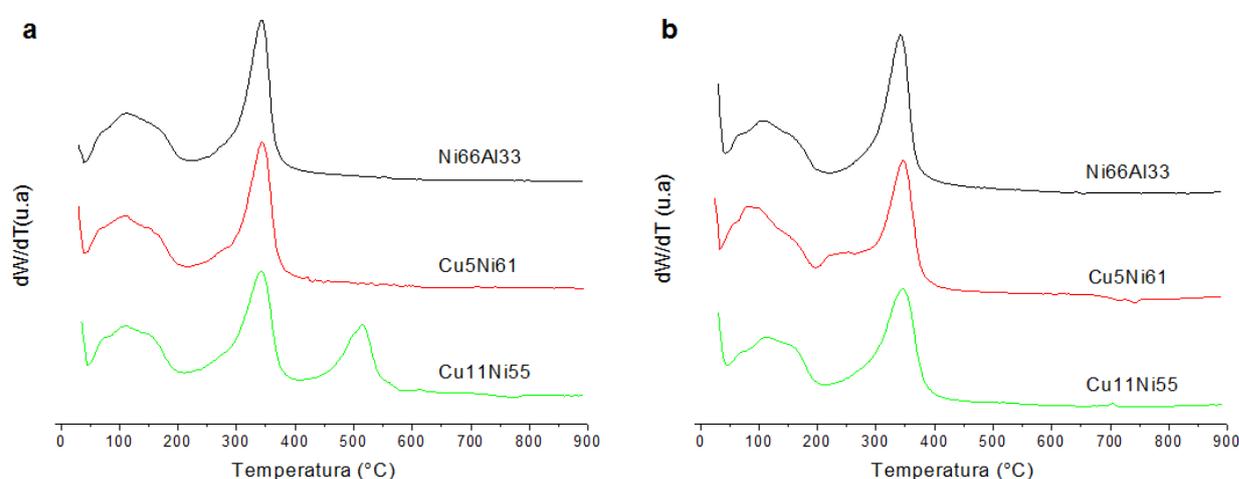


Figura 4.9: TGA dos catalisadores coprecipitados: a) sob fluxo de ar; b) sob fluxo de nitrogênio.

A TGA foi realizada em duas condições distintas. Na primeira utilizou-se um fluxo de ar sintético durante o aquecimento das amostras, enquanto na segunda parte utilizou-se nitrogênio como gás de arraste. É possível observar 2 picos principais em todas as análises. O primeiro pico situa-se na faixa de 100°C a 115°C e corresponde à eliminação da água das intercamada (ULIBARRI et al., 1991). O segundo pico ocorre numa faixa de 340 a 350°C e corresponde à eliminação dos grupos carbonatos ou hidroxicarbonatos (JIANG et al., 2009; VACCARI, 1998), promovendo a formação dos óxidos mistos. Na amostra Cu11Ni55 analisada sob fluxo de ar, verificou-se a formação de um terceiro pico na temperatura de 514°C. Este resultado ressalta o efeito da temperatura de calcinação na estabilidade dos catalisadores coprecipitados. Temperaturas superiores a 600°C garantem a completa formação dos óxidos mistos (ECHEGOYEN et al., 2007)).

As análises de TPR-H₂ das amostras podem ser visualizadas nas Figuras 4.10 e 4.11. Na Figura 4.10 aparecem as TPR das amostras calcinadas em ar, enquanto na Figura 4.11 aparecem as TPR das amostras calcinadas em nitrogênio. Nas duas figuras percebe-se a influência significativa da adição de cobre nas amostras. A amostra Ni66Al33 apresenta apenas um pico de redução na temperatura aproximada de 670°C. Esta temperatura corresponde à redução de Ni²⁺ presente na fase NiAl₂O₄ para Ni⁰. As amostras contendo cobre apresentaram um segundo pico de redução em temperaturas inferiores. Este pico está relacionado com a redução de espécies de Cu²⁺ para Cu⁰ (BIMBELA et al., 2012). O aumento do teor de cobre promove o deslocamento dos dois picos para temperaturas inferiores, indicando que a interação Cu-Ni facilita a redutibilidade dos óxidos mistos formados.

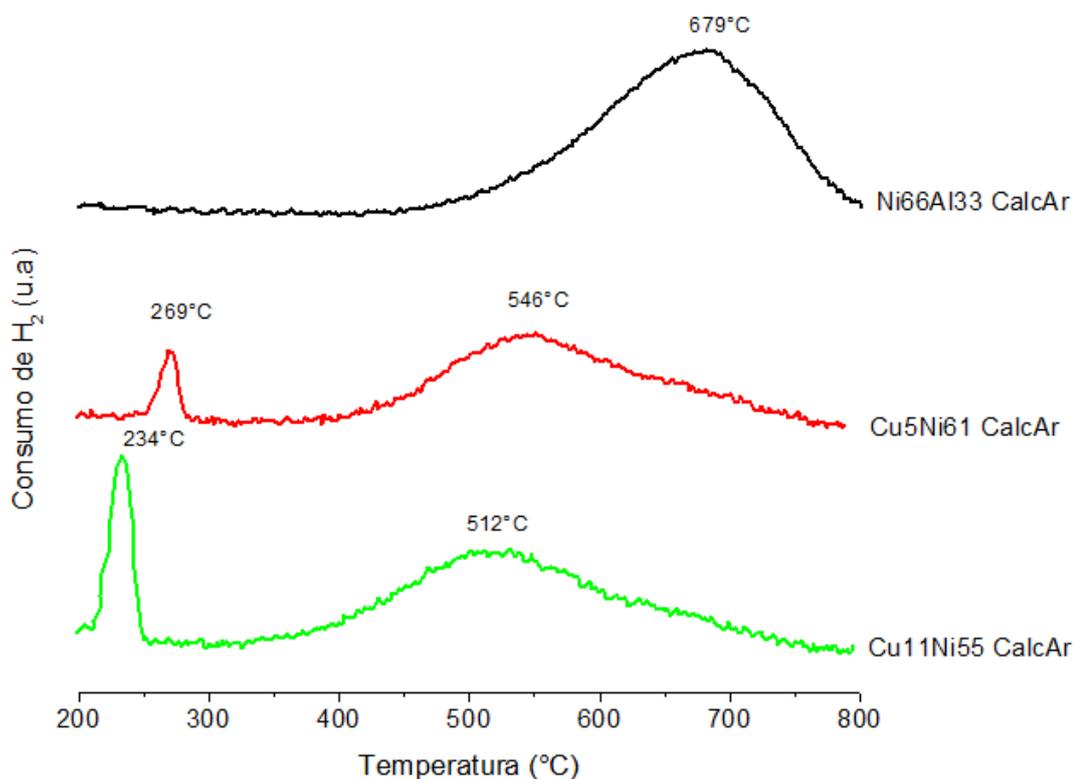


Figura 4.10: TPR-H₂ das amostras calcinadas em ar.

Nas amostras calcinadas com nitrogênio (Figura 4.11), os picos apresentados foram similares aos das amostras calcinadas com ar, porém com temperaturas de redução ligeiramente inferiores. Os resultados indicam que os óxidos mistos

formados na calcinação com ar a 600°C formam uma fase mais estável quando comparada com as amostras calcinadas em nitrogênio na mesma temperatura.

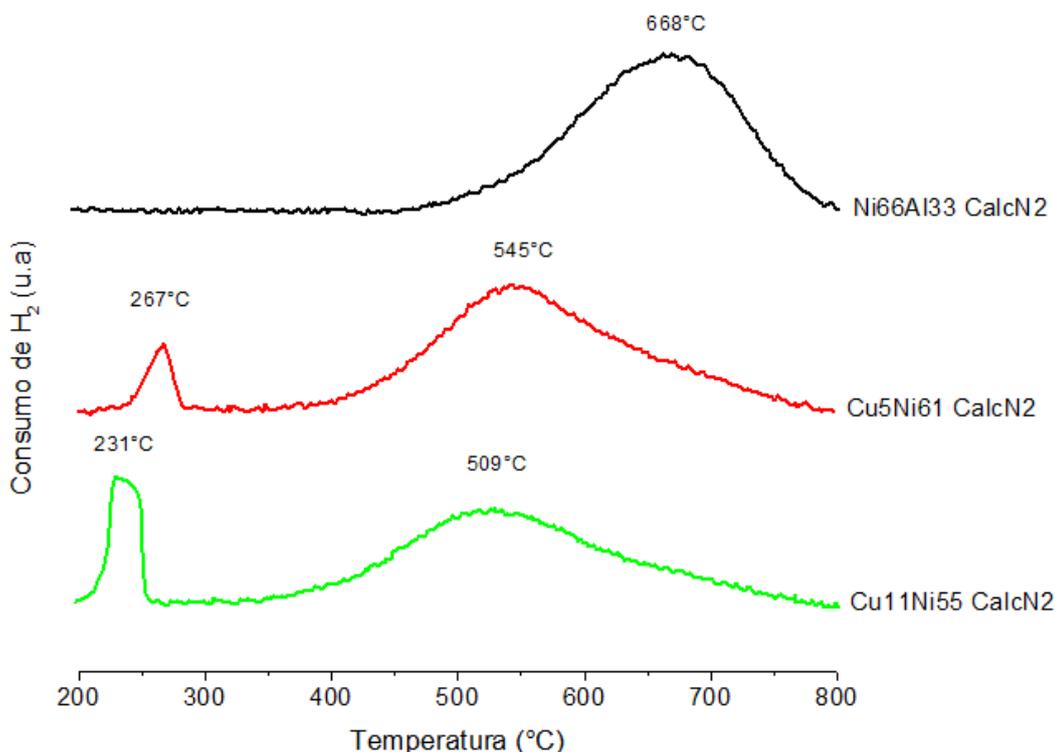


Figura 4.11: TPR-H₂ das amostras calcinadas em nitrogênio.

4.2.2 Testes de atividade com temperatura variável

Os primeiros testes de atividade foram realizados numa faixa de temperatura de 500 a 750°C, com o objetivo de indicar a melhor faixa de temperatura para testes à temperatura constante.

A Figura 4.12 mostra o teste de atividade para a amostra Ni66Al33 em diferentes temperaturas.

Observa-se que a amostra calcinada em nitrogênio apresentou uma maior atividade em 500°C em comparação às demais. Porém, a partir de 550°C a desativação deste catalisador tornou-se mais pronunciada. A amostra calcinada em ar apresentou uma menor atividade em 500°C, com atividade crescente até 650°C. A amostra não calcinada não obteve índice de conversão superior a 40%, indicando desativação do catalisador a partir de 600°C.

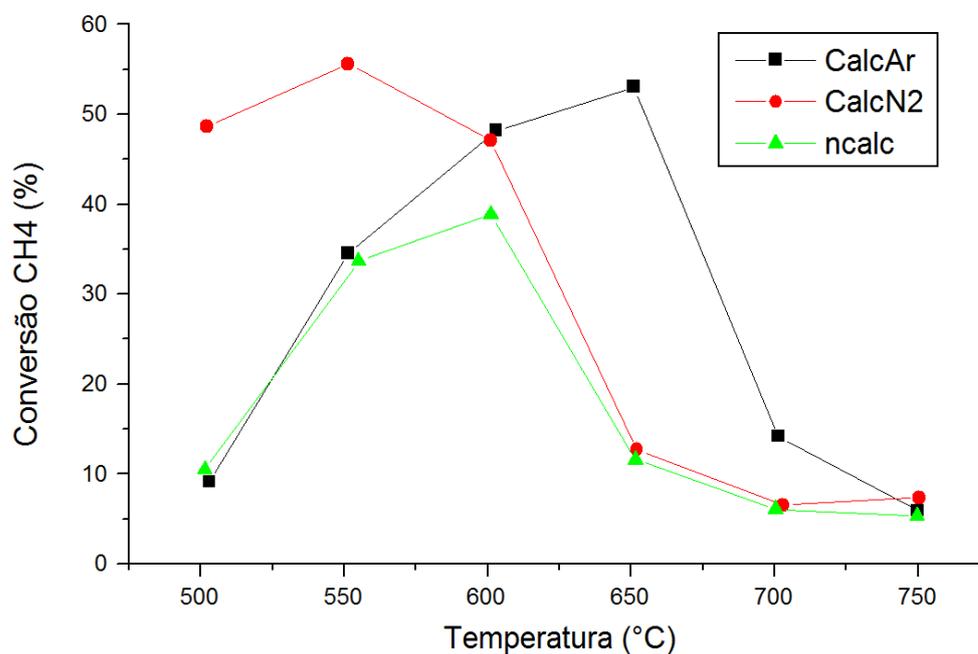
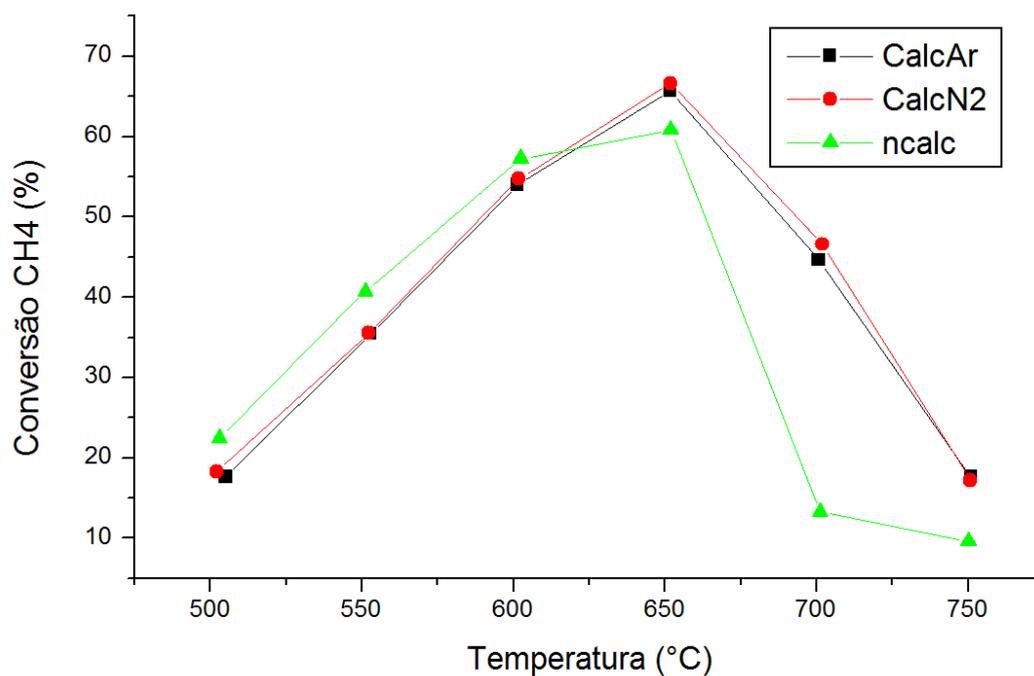


Figura 4.12:

Teste de atividade com temperatura variável para a amostra Ni66Al33.

Os ensaios realizados com a amostra Cu5Ni61 em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 4.13.



Figura

4.13: Teste de atividade com temperatura variável para a amostra Cu5Ni61.

Os ensaios mostraram um desempenho muito similar para as amostras com 5% de cobre com diferente tratamento térmico. A conversão de metano cresceu até a temperatura de 650°C, com valores de até 65% de conversão para as amostras calcinadas. As amostras calcinadas obtiveram conversões ligeiramente maiores até 600°C, indicando uma rápida desativação a partir desta temperatura.

Para a amostra Cu11Ni55, os resultados de atividade estão apresentados na Figura 4.14.

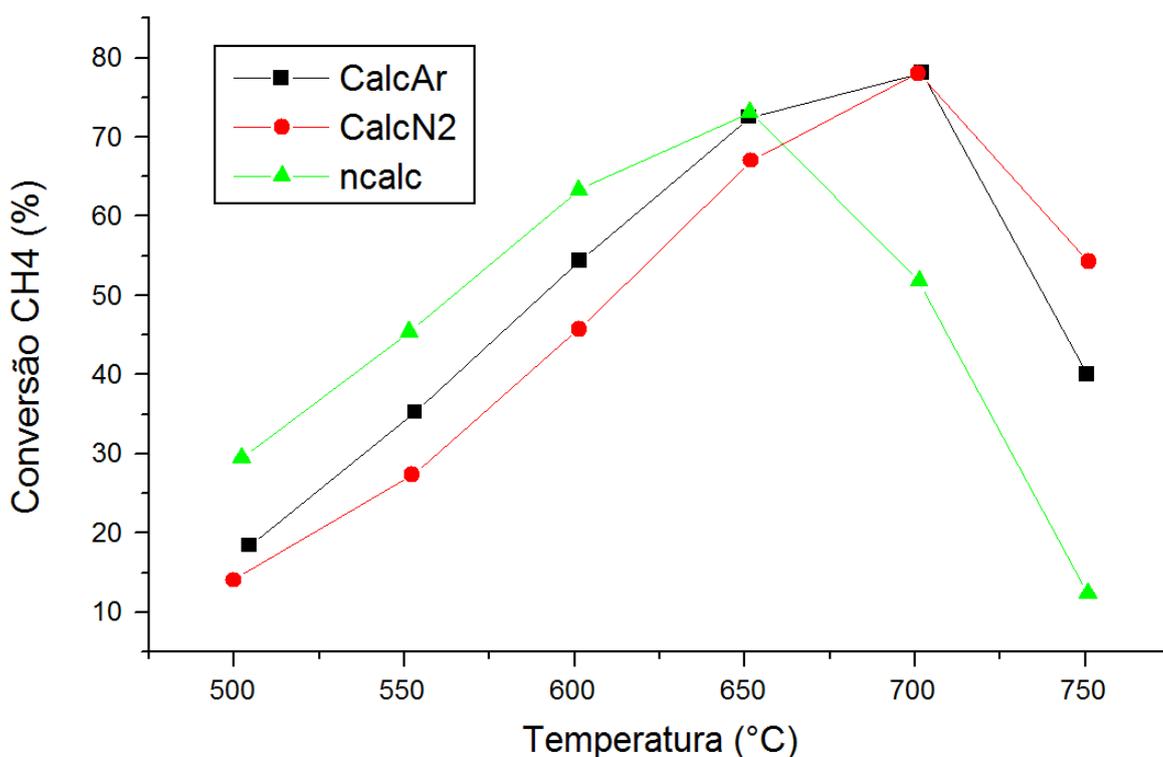


Figura 4.14: Teste de atividade com temperatura variável para a amostra Cu11Ni55.

De modo similar aos testes realizados com a amostra Cu5Ni61, os resultados para a amostra Cu11Ni55 com diferentes tratamentos térmicos foram semelhantes entre si. No entanto, a estabilidade térmica apresentada foi superior, obtendo altas taxas de conversão de metano até a temperatura de 700°C para as amostras calcinadas em ar ou N₂, e 650°C para a amostra não calcinada.

Para visualizar melhor a diferença de atividade entre os catalisadores de diferentes composições, a Figura 4.15 compara a atividade das três amostras calcinadas em ar.

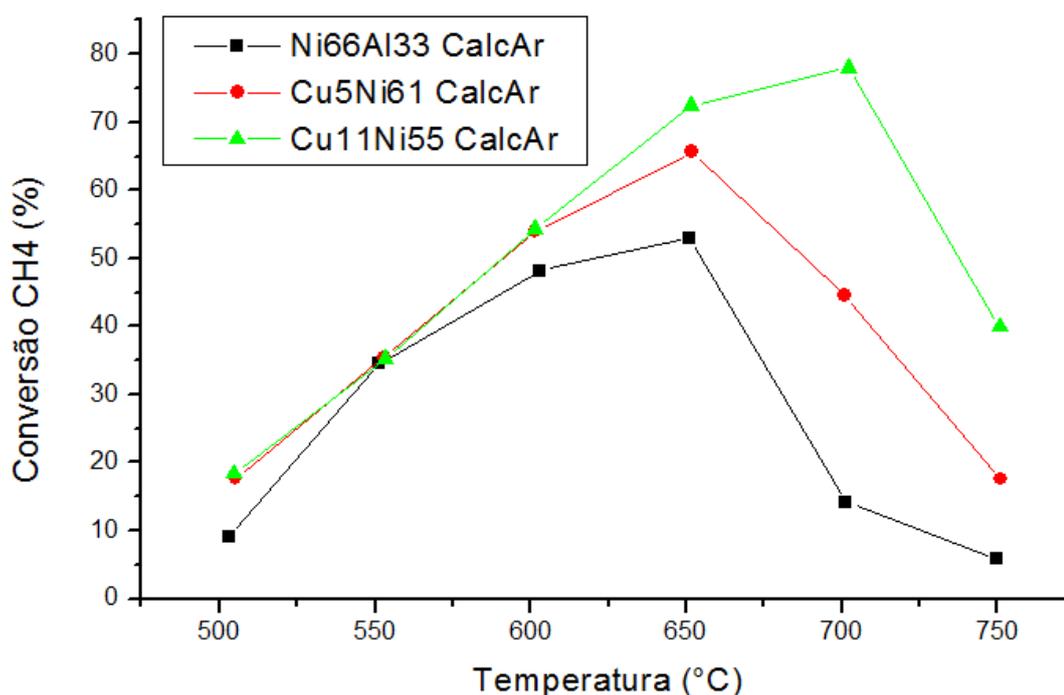


Figura 4.15: Teste de atividade com temperatura variável para as amostras calcinadas em ar.

Fica evidente na Figura 4.15 que a adição de cobre nas amostras contribuiu para um melhor desempenho do catalisador em temperaturas mais elevadas. Na faixa de temperatura de 500 a 550°C, as amostras apresentaram desempenhos similares. No entanto, na temperatura de 650°C a conversão de metano para a amostra Cu11Ni55 CalcAr foi superior a 70%, enquanto a amostra Ni66Al33 CalcAr apresentou conversão na faixa de 50%.

4.2.3 Testes de atividade com temperatura constante

De acordo com os resultados obtidos nos testes com temperatura variável, decidiu-se testar as amostras estudadas em duas temperaturas. A amostra Ni66Al33 foi estudada nas temperaturas de 550 e 600°C, enquanto as amostras Cu5Ni61 e Cu11Ni55 foram estudadas nas temperaturas de 600 e 650°C.

A Figura 4.16 apresenta os testes realizados para a amostra Ni66Al33 na temperatura de 550°C.

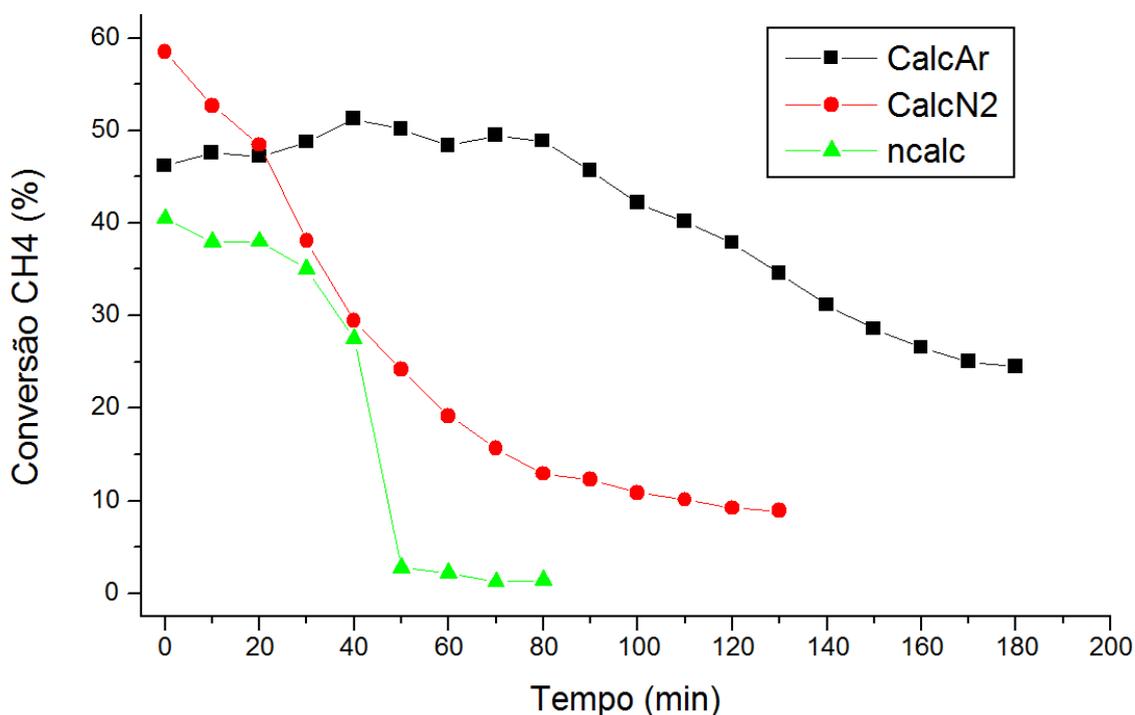


Figura 4.16: Teste de atividade para a amostra Ni66Al33 na temperatura de 550°C.

Para a amostra sem cobre, nenhum dos tratamentos térmicos resultou em uma significativa estabilidade nos ensaios a 550°C. A amostra calcinada em ar obteve os melhores resultados, apresentando uma atividade inicial de 45%, e após 3 horas, ainda mantinha uma atividade de aproximadamente 25%. A amostra calcinada em nitrogênio apresentou uma elevada atividade no início da reação, porém, com o decorrer do tempo, a conversão caiu abruptamente. Para a amostra não calcinada, a queda na atividade foi similar.

As mesmas amostras foram testadas na temperatura de 600°C, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.17.

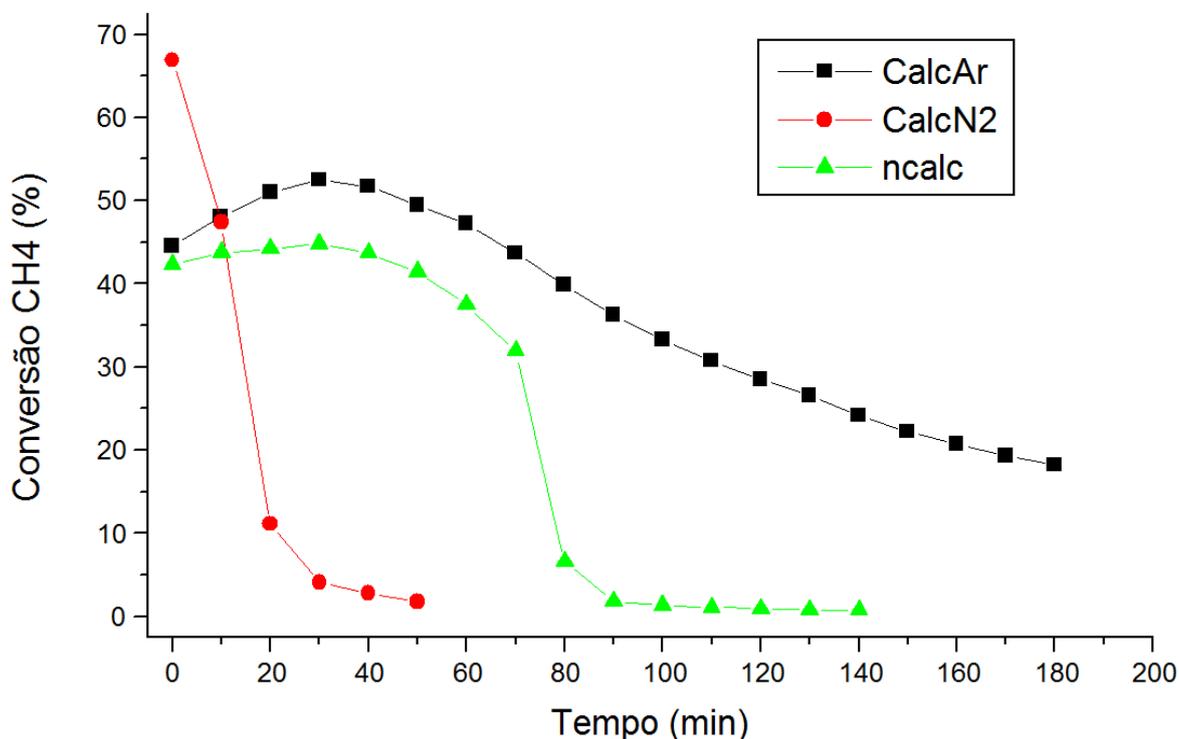


Figura 4.17: Teste de atividade para a amostra Ni66Al33 na temperatura de 600°C.

A amostra calcinada em ar também obteve o melhor desempenho nos testes realizados a 600°C. Entretanto, a desativação da amostra foi mais pronunciada no decorrer da reação, quando comparada ao ensaio realizado em 550°C. Ao longo de 3 horas de reação a atividade da amostra caiu de 45% para 20%. A amostra calcinada em nitrogênio, assim como no ensaio em 550°C, começou com uma alta conversão. Porém em 20 minutos, a atividade já havia caído para 10%.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17 estão coerentes com os resultados obtidos da Figura 4.12, já que nesta última a amostra Ni66Al33 CalcN2 havia apresentado uma maior atividade inicial e menor estabilidade térmica, enquanto a amostra Ni66Al33 CalcAr havia apresentado uma maior atividade em temperaturas superiores a 600°C, o que sugere uma maior estabilidade em temperaturas mais brandas.

Os ensaios para as amostras com 5% de cobre estão apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19.

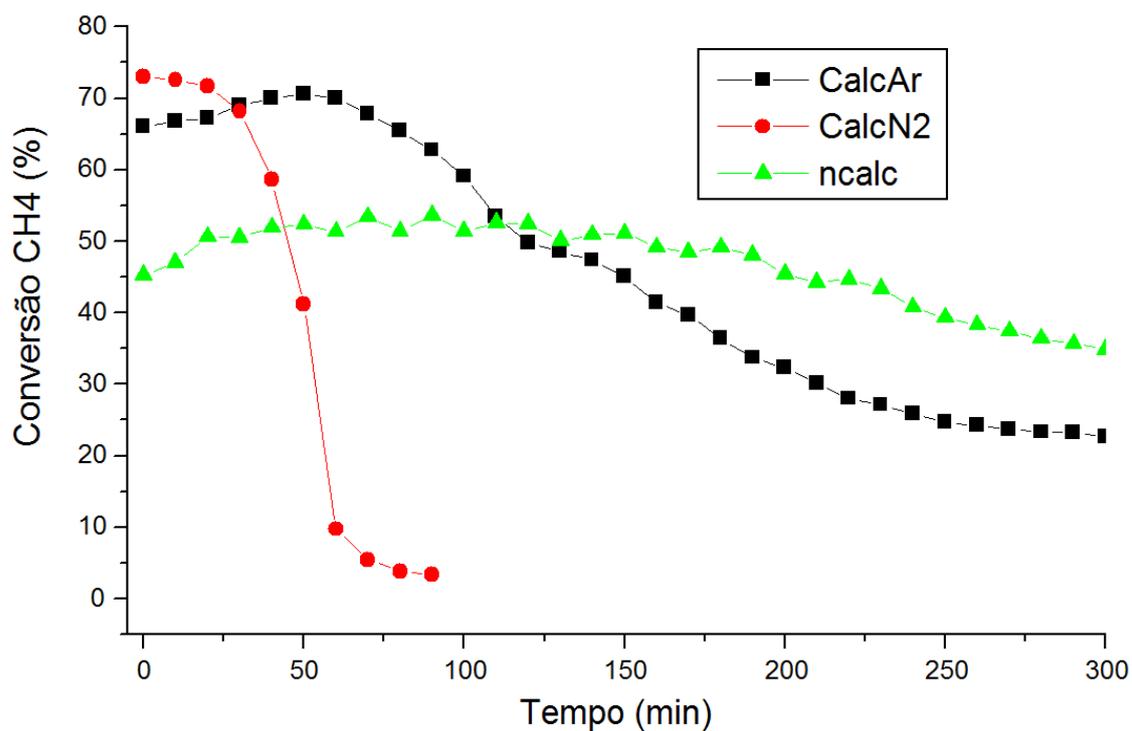


Figura 4.18: Teste de atividade para a amostra Cu₅Ni₆1 na temperatura de 600°C.

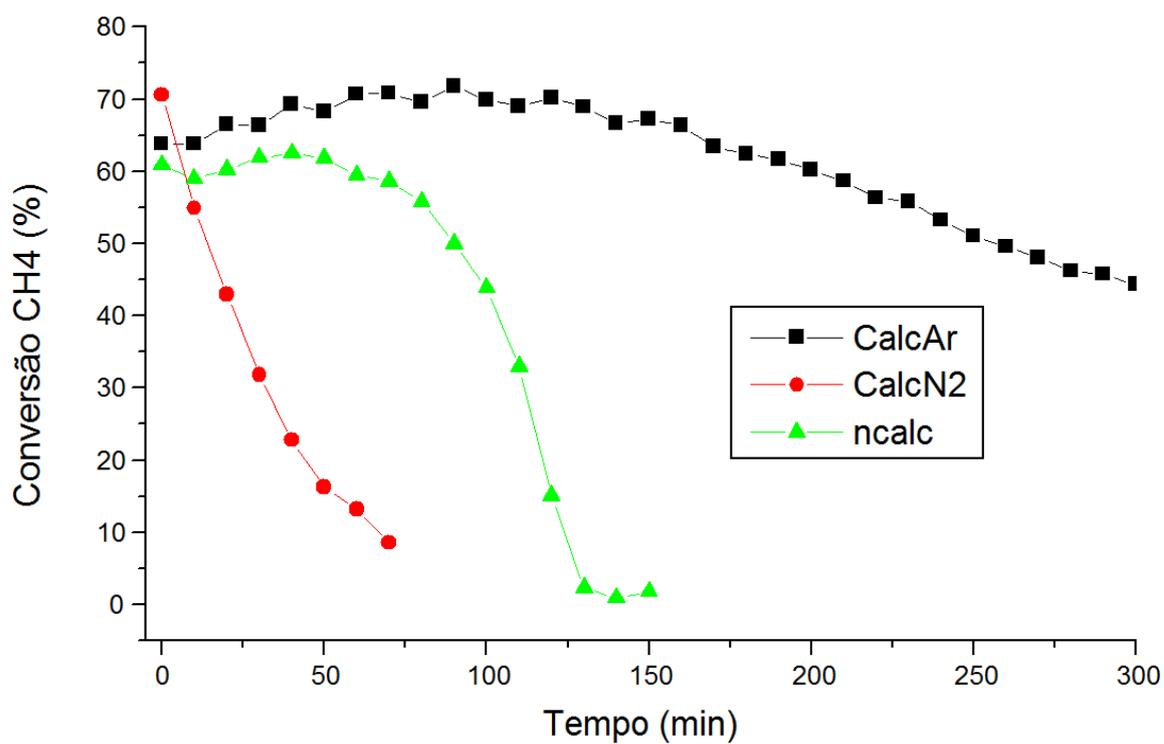


Figura 4.19: Teste de atividade para a amostra Cu₅Ni₆1 na temperatura de 650°C.

A Figura 4.18 mostra os resultados obtidos na temperatura de 600°C. Pode-se perceber que a adição de cobre contribuiu na atividade e na estabilidade térmica das amostras não calcinada e calcinada com ar.

Com exceção da amostra calcinada em nitrogênio, os catalisadores mantiveram-se ativos durante as 5 horas de ensaio. A amostra calcinada em ar começou com uma elevada conversão, em torno de 65%. Ao longo de 5 horas de reação, sua atividade caiu para menos de 25%. Já a amostra não calcinada começou com uma menor atividade inicial, de 45%, porém apresentou a menor perda de atividade ao longo da reação, com 35% de atividade depois de 5 horas de campanha. A amostra calcinada em nitrogênio, de modo similar aos resultados das amostras sem cobre (Ni66Al33), apresentou uma alta atividade inicial e rápida desativação do catalisador.

Na temperatura de 650°C (Figura 4.19), apenas a amostra calcinada em ar manteve-se estável ao longo de 5 horas de reação. A amostra não calcinada desativou em menos de 2 horas, enquanto que a amostra calcinada em nitrogênio desativou em menos de 1 hora.

Para a amostra Cu5Ni61, os resultados indicam que para temperaturas superiores a 600°C apenas a calcinação em ar é efetiva na decomposição catalítica do metano. Na temperatura de 600°C, a amostra não calcinada apresentou resultados promissores.

Os resultados dos ensaios com a amostra Cu11Ni55 estão apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21.

A Figura 4.20 apresenta o ensaio de atividade na temperatura de 600°C. Nesta temperatura, as 3 amostras com 11% de cobre apresentaram elevada estabilidade ao longo das 5 horas de reação. A amostra calcinada em nitrogênio apresentou conversão levemente superior às demais, começando com uma atividade de 46% e acabando com 49% de conversão ao fim de 5 horas. Para as três amostras percebe-se um aumento da atividade na primeira hora de reação, resultando em conversões finais maiores que as conversões iniciais. Este aumento da conversão no início da reação pode ser explicado pelo fato das amostras serem reduzidas pelo próprio metano na rampa de aquecimento. A redução com metano é mais branda quando comparada com a redução com hidrogênio, normalmente

utilizada em catalisadores usados na produção de hidrogênio. A redução com metano, aparentemente, é finalizada no decorrer da reação.

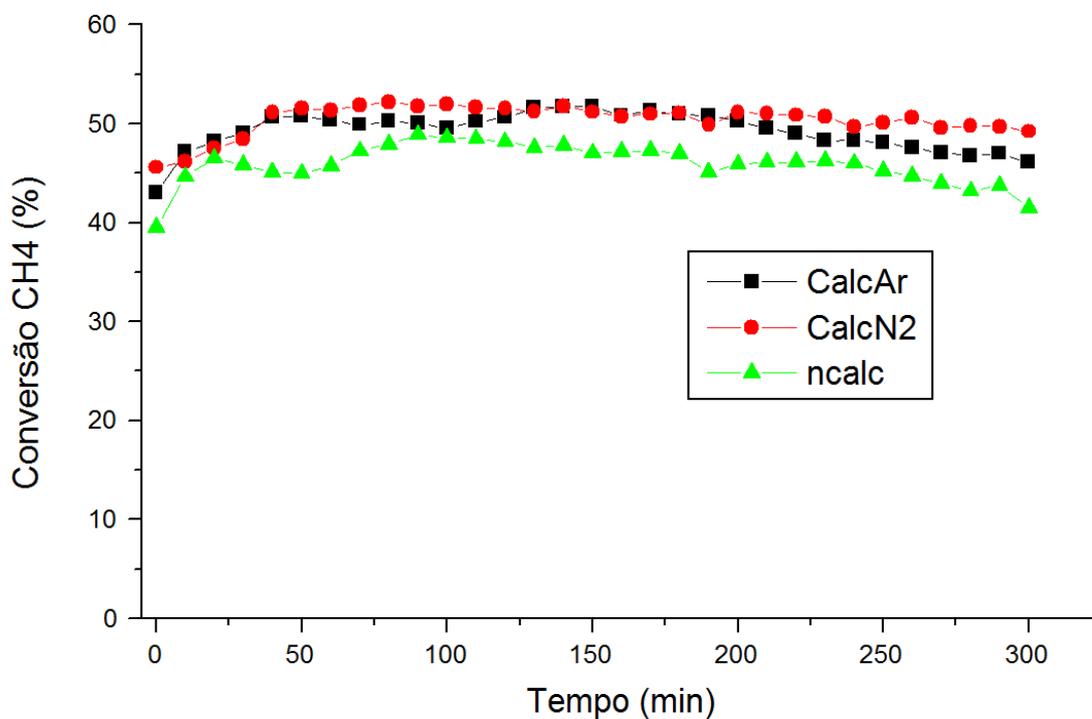


Figura 4.20: Teste de atividade para a amostra Cu11Ni55 na temperatura de 600°C.

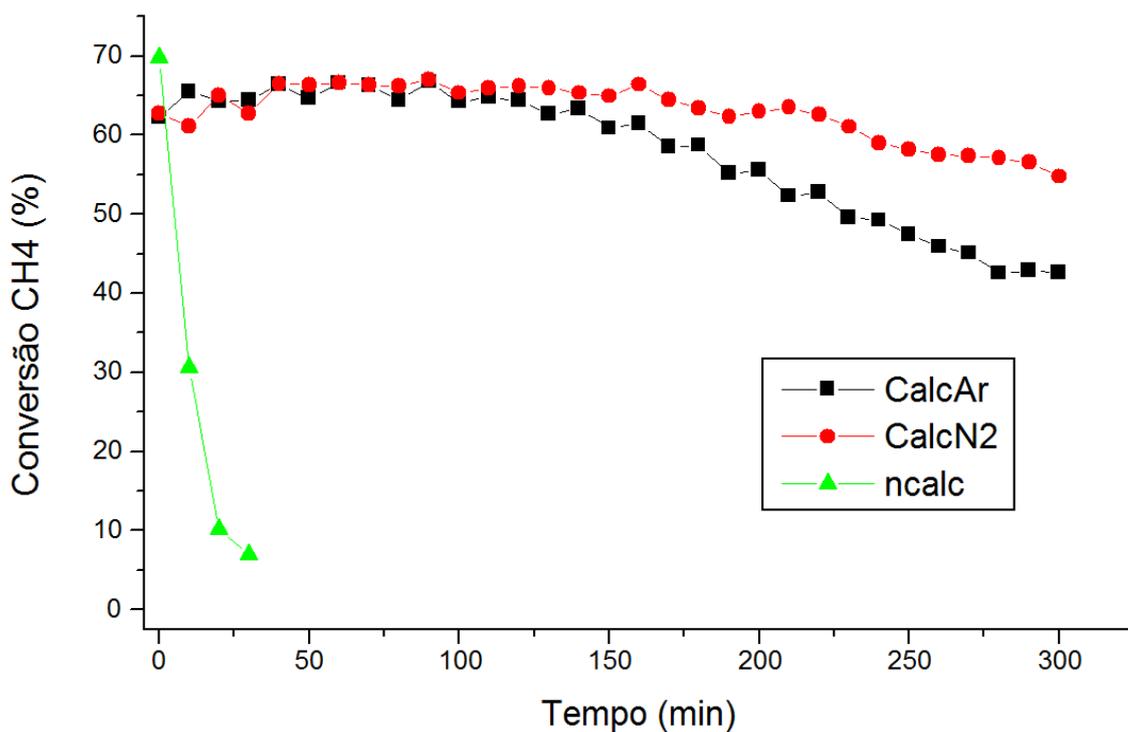


Figura 4.21: Teste de atividade para a amostra Cu11Ni55 na temperatura de 650°C.

Na temperatura de 650°C, a desativação térmica torna-se mais visível no decorrer da reação. As amostras calcinadas em ar ou N₂ mantiveram uma atividade aceitável ao longo das 5 horas de reação, enquanto a amostra não calcinada desativou rapidamente. Dentre as amostras calcinadas, a amostra calcinada em nitrogênio obteve desempenho superior, mantendo uma atividade superior a 50% ao longo das 5 horas de campanha.

4.2.4 Caracterização do carbono depositado e dos catalisadores após as reações

Após as reações com temperatura constante, os catalisadores foram analisados por DRX, TPO e espectroscopia Raman, com o objetivo de caracterizar o carbono depositado e o catalisador desativado. Optou-se por realizar as análises de todas as amostras utilizadas nos ensaios com temperatura constante de 600°C, pelo fato desta temperatura ser comum para todas as amostras e pelo fato dos catalisadores com cobre terem obtido boa estabilidade nesta condição.

Os difratogramas das amostras podem ser visualizados na Figura 4.22. Os principais picos obtidos estão situados em $2\theta = 26^\circ$, $44,8^\circ$ e $51,9^\circ$. O pico situado em 26° é associado à presença de carbono grafítico na amostra, enquanto os picos de $44,8^\circ$ e $51,9^\circ$ estão associados com a presença de Ni⁰ nas amostras, evidenciando a redução do níquel durante a decomposição catalítica do metano.

Observa-se na Figura 4.22 que praticamente todas as amostras apresentaram os três picos mencionados acima. As amostras de composição Ni₆₆Al₃₃ apresentaram um maior grau de cristalinidade quando comparadas às amostras com cobre, indicando um tamanho maior de cristalitos possivelmente originado da sinterização dos metais na temperatura de 600°C. Estes resultados estão de acordo com os ensaios em temperatura constante mostrados na Figura 4,17, na qual nenhuma amostra sem cobre teve um tempo de campanha superior a 3 horas. A amostra Ni₆₆Al₃₃ CalcN₂ apresentou um pico menor em 26° quando comparada as demais amostras. Este resultado também pode ser explicado pela Figura 4.17, na

qual a amostra desativa em menos de 20 minutos, tempo insuficiente para a deposição de significativas quantidades de material carbonáceo.

Nas amostras com cobre não foi possível identificar picos referentes ao Cu^0 presente, provavelmente devido à baixa intensidade dos mesmos. Nas amostras com 11% de cobre é possível verificar que os catalisadores estão mais dispersos, devido à largura e a fraca intensidade dos picos obtidos em $44,8^\circ$ e $51,9^\circ$. Os resultados estão em concordância com os testes de atividade apresentados na Figura 4.20, nos quais as amostras apresentaram boa estabilidade durante as cinco horas de reação. Os difratogramas das amostras Cu11Ni55 reforçam a idéia que a presença de cobre nas amostras contribui na dispersão do níquel no material, evitando o crescimento dos cristalitos e, conseqüentemente, aumentando a resistência à sinterização. Os diâmetros dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer podem ser visualizados na Tabela 4.5.

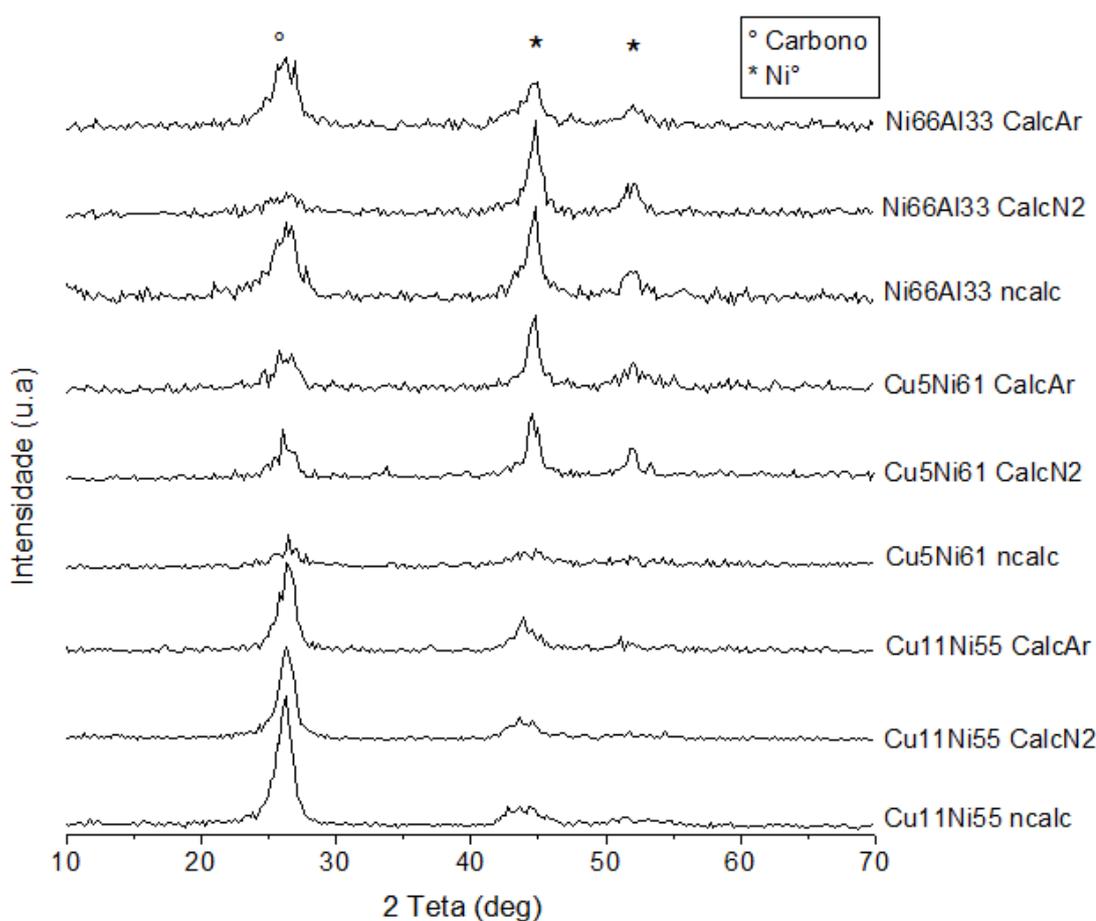


Figura 4.22: Difratograma das amostras após reação em 600°C.

Tabela 4.5: Diâmetro dos cristalitos (dp) obtido a partir dos difratogramas e relação I_D/I_G das amostras analisadas por espectroscopia Raman.

Amostra	dp (nm)	Razão I_D/I_G
Ni66Al33 CalcAr	14,0	1,07
Ni66Al33 CalcN2	17,3	1,13
Ni66Al33 ncalc	16,8	1,35
Cu5Ni61 CalcAr	15,5	1,53
Cu5Ni61 CalcN2	16,1	1,23
Cu5Ni61 ncalc	-	1,49
Cu11Ni55 CalcAr	12,1	2,13
Cu11Ni55 CalcN2	7,3	2,09
Cu11Ni55 ncalc	7,8	1,55

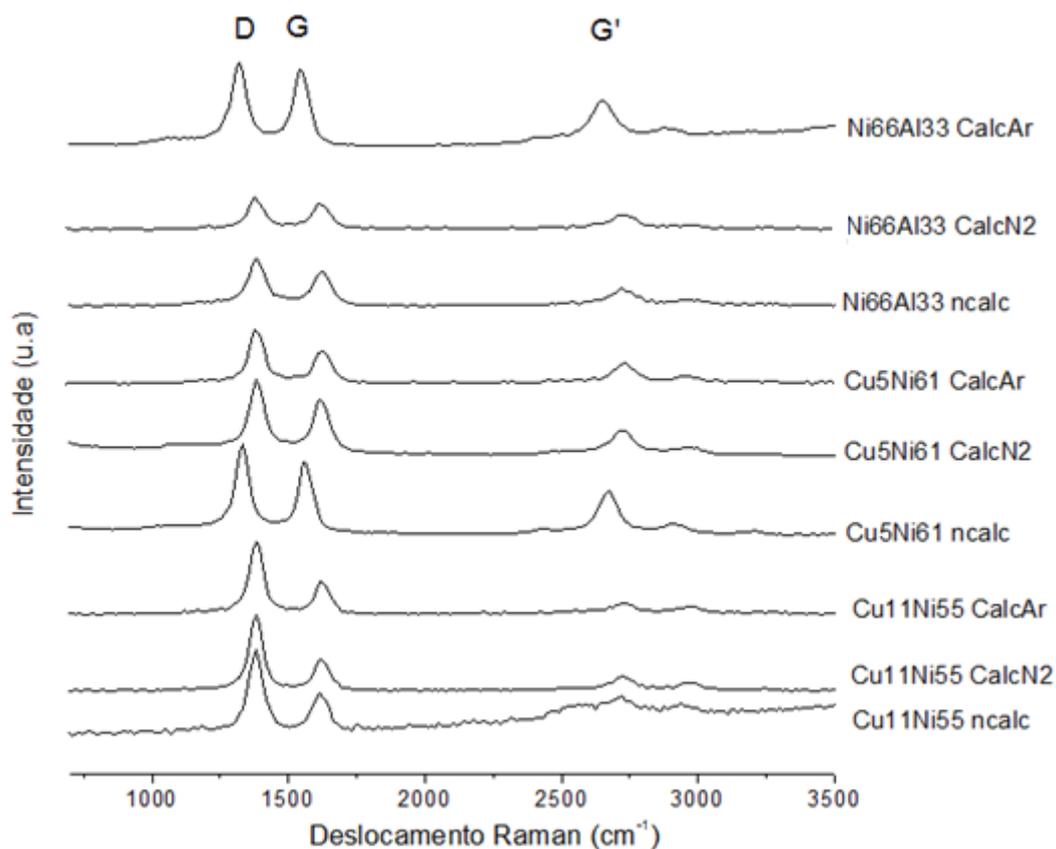


Figura 4.23: Espectro Raman das amostras após reação em 600°C.

Na Tabela 4.5 e na Figura 4.23 é possível avaliar os resultados obtidos por espectroscopia Raman para as amostras desativadas. De modo similar aos resultados já apresentados nos catalisadores suportados, é possível identificar em todas as amostras os picos correspondentes as bandas D e G, associadas à presença de material carbonáceo formado na reação de decomposição do metano. Analisando a razão da intensidade entre estas bandas (Tabela 4.5), verifica-se que a presença de cobre nas amostras provoca um aumento na razão I_D/I_G , indicando um aumento de defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono formados. Os diferentes métodos de pré-tratamento utilizados não resultaram em uma tendência clara na razão I_D/I_G das amostras.

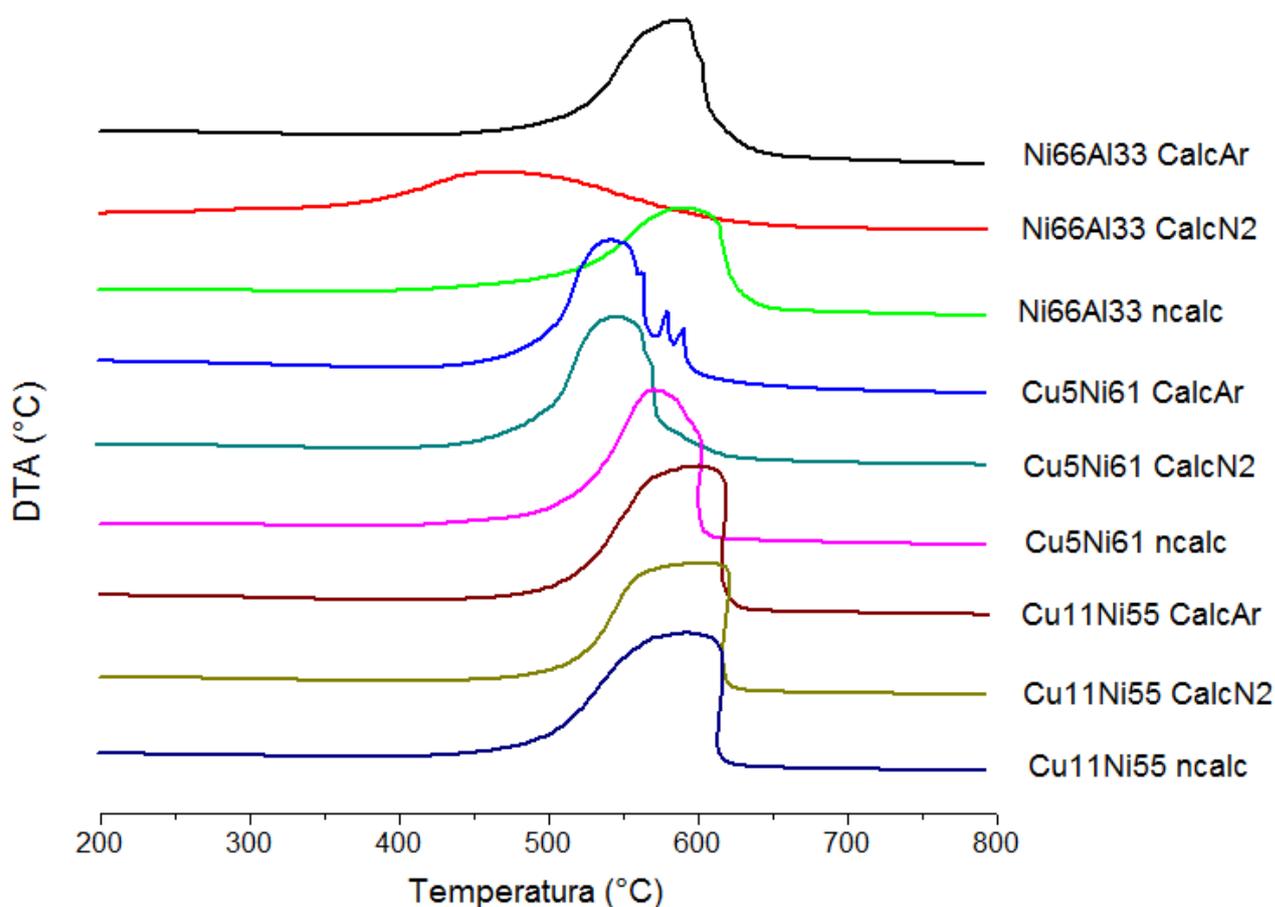


Figura 4.24: TPO das amostras após reação em 600°C.

Na Figura 4.24 estão apresentados os resultados de TPO das amostras desativadas. Analisando o perfil de DTA, verifica-se que, com exceção da amostra Ni66Al33 CalcN2, todas as outras amostras apresentaram oxidação do material

carbonáceo entre 560 e 615°C, indicando a presença de nanotubos de parede múltiplas (SARASWAT & PANT 2013, LEE 2005, SONG et al.,2006). A amostra Ni66Al33 CalcN2 apresentou um pico menos intenso na temperatura de 490°C. A menor intensidade do pico está de acordo com o teste de atividade realizado com a amostra, e complementa o resultado de DRX apresentado na Figura 4.22, indicando que não há quantidade significativa de carbono presente na amostra. A temperatura abaixo de 500°C está relacionada com a presença de carbono amorfo, indicando que o catalisador possa ter desativado por encapsulamento de carbono (ESCOBAR 2012).

5. Conclusões e Sugestões

Os objetivos deste trabalho foram avaliar, na decomposição catalítica do metano, a influência do cobre em catalisadores suportados e coprecipitados a base de níquel, assim como avaliar o efeito do tratamento térmico na atividade e estabilidade dos catalisadores coprecipitados.

Para os catalisadores suportados, a adição de cobre influenciou significativamente na atividade e estabilidade dos catalisadores na reação de decomposição catalítica do metano. As amostras com 1% de cobre apresentaram maior estabilidade nos ensaios de atividade com temperaturas entre 550 e 650°C. Amostras com quantidade de cobre maior que 1% apresentaram uma maior atividade inicial, porém baixa estabilidade térmica. Os ensaios de atividade, juntamente com as análises de área superficial e DRX, indicam que pequenas quantidades de cobre contribuem para uma melhor dispersão do níquel sobre o suporte de sílica, evitando a sinterização das partículas metálicas em temperaturas elevadas.

Para os catalisadores preparados por coprecipitação, a adição de cobre também afetou significativamente na atividade e na estabilidade dos catalisadores. Os catalisadores com 11% de cobre apresentaram os melhores desempenhos tanto nos ensaios com temperatura variável, quanto nos ensaios com temperaturas de 600 e 650°C. Estes resultados estão possivelmente relacionados com uma melhor dispersão das partículas promovidas pela adição de cobre, como sugerem os difratogramas das amostras desativadas. Para as amostras sem cobre, temperaturas superiores a 550°C comprometem a estabilidade dos catalisadores.

Quanto à influência do tratamento térmico nos catalisadores coprecipitados, constatou-se que as amostras calcinadas em ar obtiveram um melhor desempenho de modo geral. As análises das amostras calcinadas em ar apresentaram uma maior área superficial quando comparadas às amostras calcinadas em nitrogênio e não calcinadas. Além disso, para a amostra calcinada em ar, os picos obtidos nas análises de TPR são em temperaturas ligeiramente superiores às amostras

calcinadas em nitrogênio, indicando uma maior dispersão das partículas metálicas e óxidos mais estáveis à redução.

As amostras calcinadas em nitrogênio apresentaram uma maior estabilidade apenas nas amostras com 11% de cobre. De um modo geral, estas amostras demonstram uma alta atividade inicial, porém, baixa estabilidade térmica para as amostras Ni66Al33 e Cu5Ni61.

As amostras Cu5Ni61 e Cu11Ni55 não calcinadas apresentaram elevada estabilidade, apenas na temperatura de 600°C. Estes resultados são muito promissores, pois indicam que estes catalisadores podem ser utilizados na decomposição catalítica do metano sem as etapas de calcinação e redução com hidrogênio, simplificando o processo de preparo do catalisador.

De acordo com os resultados de caracterização do carbono depositado nas amostras, tanto para os catalisadores suportados quanto para os coprecipitados, constata-se a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. As análises de espectroscopia Raman sugerem que a presença de cobre contribui para a presença de defeitos nos nanotubos formados.

Sugere-se, para trabalhos posteriores, explorar um leque maior da quantidade de cobre nos catalisadores, para obter-se uma melhor noção da composição mais indicada para a reação de decomposição do metano.

Sugere-se ainda, estudar o comportamento dos catalisadores NiCuAl em ciclos de reação-regeneração, utilizando diferentes reagentes para a gaseificação do carbono produzido, como vapor d'água, por exemplo.

Quanto aos nanotubos formados, seria interessante aprofundar os métodos de separação e purificação, de modo a aproveitar tanto os nanotubos quanto os catalisadores desativados.

6. Referências Bibliográficas

ABBAS, H. F.; DAUD, W. W. Hydrogen production by methane decomposition: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1160-1190, 2010.

AIELLO, R.; FISCUS, J. E.; LOYE, H. C.; AMIRIDIS, M. Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration. **Applied Catalysis A: General**, v. 192, n. 2, p. 227-234, 2000.

AMICO, S. C.; PEZZIN, S. H.; COELHO, L. A. F. Nanocompósitos de matriz polimérica com nanotubos de carbono. **Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia**, Editora da UFRGS, 2008.

ARBELÁEZ, O.; REINA, T. R.; IVANOVA, S.; BUSTAMANTE, F.; VILLA, A. L.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Mono and bimetallic Cu-Ni structured catalysts for the water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 497, p. 1-9, 2015.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 176, n. 2, p. 159-176, 1999.

ASHIK, U. P. M.; DAUD, W. W.; ABBAS, H. F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 221-256, 2015.

ASHOK, J., KUMAR, S. N., VENUGOPAL, A., KUMARI, V. D., SUBRAHMANYAM, M. CO_x-free H₂ production via catalytic decomposition of CH₄ over Ni supported on zeolite catalysts. **Journal of power sources**, v. 164, n. 2, p. 809-814, 2007.

AVDEEVA, L. B.; KOCHUBEY, D. I.; SHAIKHUTDINOV, S. K. Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon. **Applied Catalysis A: General**, v. 177, n. 1, p. 43-51, 1999.

BAI, Z.; CHEN, H.; LI, B.; LI, W. Catalytic decomposition of methane over activated carbon. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 73, n. 2, p. 335-341, 2005.

BAUGHMAN, R.H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W.A. Carbon nanotubes – the route toward applications. **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.

BENITO, P.; HERRERO, M.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V.; ROYO, C.; LATORRE, N.; MONZON, A. Production of carbon nanotubes from methane: use of Co-Zn-Al catalysts prepared by microwave-assisted synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1, p. 455-462, 2009.

BIMBELA, F.; CHEN, D.; RUIZ, J.; GARCÍA, L.; ARAUZO, J. Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119, p. 1-12, 2012.

BIYIKOĞLU, A. Review of proton exchange membrane fuel cell models. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 11, p. 1181-1212, 2005.

BONURA, G.; DI BLASI, O.; SPADARO, L.; ARENA, F.; FRUSTERI, F. A basic assessment of the reactivity of Ni catalysts in the decomposition of methane for the production of "CO_x-free" hydrogen for fuel cells application. **Catalysis today**, v. 116, n. 3, p. 298-303, 2006.

CHEN, J.; LI, Y.; LI, Z.; ZHANG, X. Production of CO_x-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu-alumina catalysts. **Applied Catalysis**, v. 269, p. 179-186, 2004.

COOK, B. Introduction to fuel cells and hydrogen technology. **Engineering Science and Education Journal**, v.11, p. 205-212, 2002.

COUTTENYE, R. A.; DE VILA, M. H.; SUIB, S. L. Decomposition of methane with an autocatalytically reduced nickel catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 233, n. 2, p. 317-326, 2005.

CUNHA, A. F.; ORFAO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Catalytic decomposition of methane on raney-type catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p.103–112, 2008.

CUNHA A. F.; ORFAO, J. J. M.; FIGUEIREDO J. L. Methane decomposition on Ni-Cu alloyed Raney-type Catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4763–72, 2009.

DE VOLDER, M. F.; TAWFICK, S. H.; BAUGHMAN, R. H.; HART, A. J. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. **Science**, v. 339, n. 6119, p. 535-539, 2013.

DUPUIS, A. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes: a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 929-961, 2005.

ECHEGOYEN, Y.; SUELVES, I.; LÁZARO, M. J.; SANJUÁN, M. L.; MOLINER, R. Thermo catalytic decomposition of methane over Ni–Mg and Ni–Cu–Mg catalysts: effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, n. 2, p. 229-237, 2007.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y. Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. **Catalysis Today**, v. 77, n. 3, p. 225-235, 2002.

ESCOBAR, C.C. **Decomposição do metano sobre catalisadores Co-Al modificados com cobre**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

ESCOBAR, C.C.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Hydrogen production by methane decomposition over Cu–Co–Al Mixed oxides activated under reaction conditions. **Catalysis letters**, v. 144, n. 5, p. 796-804, 2014.

FRUSTERI, F.; ITALIANO, G.; ESPRO, C., CANNILLA, C.; BONURA, G. H₂ production by methane decomposition: catalytic and technological aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16367-16374, 2012.

FIGUEIREDO, J. L.; ÓRFÃO, J. J. M.; CUNHA, A. F. Hydrogen production via methane decomposition on Raney-type catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 18, p. 9795-9800, 2010.

GUIL-LOPEZ, R.; BOTAS, J. A.; FIERRO, J. L. G.; SERRANO, D. P. Comparison of metal and carbon catalysts for hydrogen production by methane decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 396, n. 1, p. 40-51, 2011.

HERMES, N. A.; LANSARIN, M. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Catalytic Decomposition of Methane Over M–Co–Al Catalysts (M= Mg, Ni, Zn, Cu). **Catalysis letters**, v. 141, n. 7, p. 1018-1025, 2011.

HERMES, N.A. **Hidrogênio e nanotubos de carbono por decomposição catalítica do metano: desempenho de catalisadores à base de cobalto e alumínio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

HERRERA, J. E.; RESASCO, D. E. In situ TPO/Raman to characterize single walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v 376, P. 302-309, 2003.

HOLLADAY, J. D; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.

HOTZA D.; DA COSTA J.C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4915 –4935, 2008.

HU, S.; LOZADA-HIDALGO, M.; WANG, F. C.; MISHCHENKO, A.; SCHEDIN, F. Proton transport through one-atom-thick crystals. **Nature**, v. 516, n. 7530, p. 227-230, 2014.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 6348, p. 56-58, 1991.

INOUE, M.; ASAI, K.; NAGAYASU, Y.; TAKANE, K.; IWAMOTO, S.; YAGASAKI, E. Formation of multi-walled carbon nanotubes by Ni-catalyzed decomposition of methane at 600–750 C. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 7, p. 1471-1475, 2008.

JIANG, Z.; YU, J.; CHENG, J.; XIAO, T.; JONES, M. O.; HAO, Z.; EDWARDS, P. P. Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from Co-Mg/Al ternary hydrotalcites. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 97-102, 2009

KAJIURA, H. Hydrogen storage of commercially available carbon materials at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 82, p.1105, 2003.

KITIYANAN, B.; ALVAREZ, W. E.; HARWELL, J. H.; RESASCO, D. E. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 317, n. 3, p. 497-503, 2000.

KONIECZNY, A.; MONDAL, K.; WILTOWSKI, T.; DYDO, P. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 1, p. 264-272, 2008.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and their applications** VCH Publishers, 1996.

LAUXEN, F.; PEREIRA, F.; LANSARIN, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. **Produção de hidrogênio por decomposição do gás natural sobre catalisadores à base de cobalto**. XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006.

LÁZARO, M. J.; ECHEGOYEN, Y.; SUELVE, I.; PALACIOS, J. M.; MOLINER, R. Decomposition of methane over Ni-SiO₂ and Ni-Cu-SiO₂ catalysts: effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 329, p. 22-29, 2007.

LEE, C. J.; PARK, J.; JEONG, A. Y. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 360, n. 3, p. 250-255, 2002.

LI, J.; SMITH, K. J. Methane decomposition and catalyst regeneration in a cyclic mode over supported Co and Ni catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 349, n. 1, p. 116-124, 2008.

LI, F.; TAN, Q.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Synthesis of carbon nanotubes using a novel catalyst derived from hydrotalcite-like Co–Al layered double hydroxide precursor. **Catalysis letters**, v. 99, n. 3-4, p. 151-156, 2005.

LI, Y.; LI, D.; WANG, G. Methane decomposition to CO x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: a review. **Catalysis today**, v. 162, n. 1, p. 1-48, 2011.

MACHADO, T. E. **Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: Taxa de reação e regeneração do catalisador**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.

MILE, B.; STIRLING, D.; ZAMMITT, M. A.; LOVELL, A.; WEBB, M. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. **Journal of Catalysis**, v. 114, n. 2, p. 217-229, 1988.

MURADOV, N. Z. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon. **Catalysis Communications**, v. 2, p. 89–94, 2001.

MURADOV, N. Z.; VEZIROĞLU, T. N. From hydrocarbon to hydrogen–carbon to hydrogen economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 3, p. 225-237, 2005.

MURADOV, N. Z.; VEZIROĞLU, T. N. Green path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6804-6839, 2008.

PEREZ-LOPEZ, O. W., SENGER, A. **Estudo da produção de hidrogênio de elevada pureza a partir da decomposição catalítica do metano**. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Paraná, Anais, 2004.

PEREIRA, F.; LAUXEN, F.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Decomposição Catalítica do Metano para a produção de Hidrogênio: Comparação entre o desempenho de catalisadores coprecipitados e suportados**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 16, 2006, Santos, Anais.

PARADISE, M.; GOSWAMI, T. Carbon nanotubes - Production and industrial applications. **Materials and Design**, v. 28, p. 1477-1489, 2006.

PINILLA, J. L.; SUELVES, I.; UTRILLA, R.; GÁLVEZ, M. E.; LÁZARO, M. J.; MOLINER. Hydrogen production by thermo-catalytic decomposition of methane: regeneration of active carbons using CO₂. **Journal of power sources**, v. 169, n. 1, p. 103-109, 2007.

POIRIER, M.; SAPUNDZHIEV, C. Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, p. 429-433, 1997.

RAO, C. N. R.; SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; NATH, M. Nanotubes. **ChemPhysChem**, v. 2, n. 2, p. 78-105, 2001.

RICHARDSON, J. T.; SCATES, R.; TWIGG, M. V. X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, n. 1, p. 137-150, 2003.

SARASWAT, S. K.; PANT, K. K. Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO₂ catalyst by thermocatalytic decomposition of methane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 13, p. 52-59, 2013.

SARASWAT, S. K.; PANT, K. K. Synthesis of carbon nanotubes by thermo catalytic decomposition of methane over Cu and Zn promoted Ni/MCM-22 catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 746-754, 2013.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 2, p. 337-358, 2003.

SOUZA, G. **Preparação, caracterização e desempenho de catalisadores à base de ferro na síntese de Fischer-Tropsch**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

SHEN, Y; LUA, A. C. Synthesis of Ni and Ni–Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 61-69, 2015.

SONG, R.; JIANG, Z.; BI, W.; CHENG, W.; LU, J.; HUANG, B.; TANG, T. The combined catalytic action of solid acids with nickel for the transformation of polypropylene into carbon nanotubes by pyrolysis. **Chemistry–A European Journal**, v. 13, n. 11, p. 3234-3240, 2007.

TAKENAKA, S.; OGIHARA, H.; OTSUKA, K. Structural change of Ni species in Ni/SiO₂ catalyst during decomposition of methane. **Journal of Catalysis**, v. 208, n. 1, p. 54-63, 2002.

TAKENAKA, S.; SHIGETA, Y.; TANABE, E.; OTSUKA, K. Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd–Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 220, n. 2, p. 468-477, 2003.

TAKENAKA, S.; TOMIKUBO, Y.; KATO, E.; OTSUKA, K. Sequential production of H₂ and CO over supported Ni catalysts. **Fuel**, v. 83, n. 1, p. 47-57, 2004.

TANG, T.; CHEN, X.; MENG, X.; CHEN, H.; DING, Y. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes by catalytic combustion of polypropylene. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 10, p. 1517-1520, 2005.

ULIBARRI, M. A.; FERNANDEZ, J. M.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Anionic clays with variable valence cations: synthesis and characterization of cobalt aluminum hydroxide carbonate hydrate [Co_{1-x}Al_x (OH)₂](CO₃)_{x/2}. nH₂O. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 4, p. 626-630, 1991.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1, p. 53-71, 1998.

VAIRAVAPANDIAN, D.; VICHCHULADA, P.; LAY, M. D. Preparation and modification of carbon nanotubes: review of recent advances and applications in catalysis and sensing. **Analytica Chimica Acta**, v. 626, n. 2, p. 119-129, 2008.

VENUGOPAL, A.; KUMAR, S. N.; ASHOK, J.; PRASAD, D. H.; KUMARI, V. D.; PRASAD, K. B. S. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 12, p. 1782-1788, 2007.

VIZCAÍNO, A. J.; CARRERO, A.; CALLES, J. A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10, p. 1450-1461, 2007.

ZAPATA, B.; VALENZUELA, M. A.; PALACIOS, J.; TORRES-GARCIA, E. Effect of Ca, Ce or K oxide addition on the activity of Ni/SiO₂ catalysts for the methane decomposition reaction. **International journal of hydrogen energy**, v. 35, n. 21, p. 12091-12097, 2010.

ZARDIN, L. G.; LANSARIN, M. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. **Nanotubos de carbono a partir da decomposição catalítica do metano sobre catalisadores coprecipitados e suportados a base de Fe, Co e Al**. In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE Anais, 2007.

YAN, X.; LIU, C. Effect of the catalyst structure on the formation of carbon nanotubes over Ni/MgO catalyst. **Diamond and Related Materials**, v. 31, p. 50-57, 2013.